

# COMPENSATION FILM FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE INTO WHICH THIS COMPENSATION FILM IS BUILT

Publication number: JP9021914

Publication date: 1997-01-21

Inventor: MAZAKI HITOSHI; SATO YASUSHI; TOYOOKA TAKEHIRO

Applicant: NIPPON OIL CO LTD

Classification:

- International: G02B5/30; C09K19/32; G02F1/1335; G02B5/30; C09K19/32; G02F1/13; (IPC1-7): G02B5/30; C09K19/32; G02F1/1335

- european:

Application number: JP19950201246 19950705

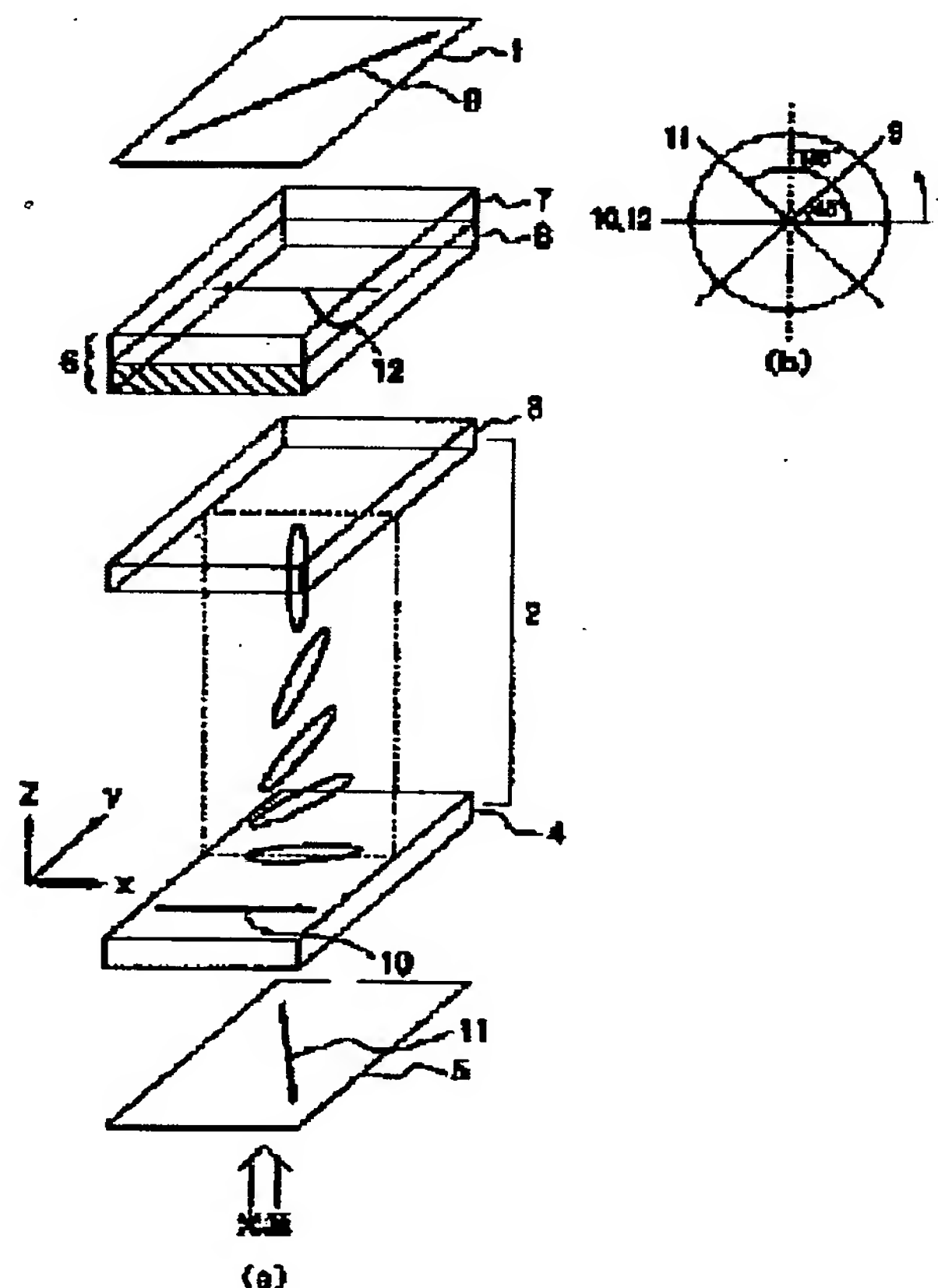
Priority number(s): JP19950201246 19950705

Report a data error here

## Abstract of JP9021914

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a compensation film with which the execution of color compensation as a compensation plate of a hybrid liquid crystal display and the expansion of a visual field angle are possible.

**SOLUTION:** This compensation film 6 consists of a liquid crystal cell 2 for driving with a hybrid nematic orientation structure and a liquid crystalline optical film used for the liquid crystal display element having a polarizing plate. The film is formed by immobilizing the orientation state of the discotic liquid crystals formed of a discotic liquid crystalline material. The orientation form of the compensation film for the liquid crystal display element is the hybrid orientation in which the angle formed by the director of the discotic liquid crystals and the film plane varies at the front surface and rear surface of the film.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30
C 0 9 K 19/32		C 0 9 K 19/32
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	G 0 2 F 1/1335 5 1 0

請求項の数 5 (全 88 頁)

(21)出願番号	特願平7-201246	(73)特許権者	000004444 新日本石油株式会社 東京都港区西新橋 1 丁目 3 番12号
(22)出願日	平成 7 年 7 月 5 日 (1995. 7. 5)	(72)発明者	真崎 仁時 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本 石油株式会社中央技術研究所内
(65)公開番号	特開平9-21914	(72)発明者	佐藤 康司 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本 石油株式会社中央技術研究所内
(43)公開日	平成 9 年 1 月21日 (1997. 1. 21)	(72)発明者	豊岡 武裕 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本 石油株式会社中央技術研究所内
審査請求日	平成12年12月 6 日 (2000. 12. 6)	(74)代理人	100071755 弁理士 斉藤 武彦
		審査官	山村 浩

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶表示素子用補償フィルムおよび該補償フィルムを組み込んだ液晶表示装置

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ハイブリッドネマチック配向構造を持つ駆動用液晶セルと、一対の偏光板を備えた液晶表示素子に用いる液晶性光学フィルムより成る補償フィルムであって、該フィルムがディスコティック液晶性材料から形成されたディスコティック液晶の配向形態を固定化したフィルムであり、該配向形態が、ディスコティック液晶のダイレクターとフィルム平面とのなす角度が、フィルムの上面と下面で異なるハイブリッド配向であることを特徴とする液晶表示素子用補償フィルム。

【請求項 2】 ハイブリッドネマチック配向構造を持つ駆動用液晶セルと、一枚の偏光板を備えた液晶表示素子に用いる液晶性光学フィルムより成る補償フィルムであって、該フィルムがディスコティック液晶性材料から形成されたディスコティック液晶の配向形態を固定化した

2

フィルムであり、該配向形態が、ディスコティック液晶のダイレクターとフィルム平面とのなす角度が、フィルムの上面と下面で異なるハイブリッド配向であることを特徴とする液晶表示素子用補償フィルム。

【請求項 3】 ハイブリッド配向が、ディスコティック液晶のダイレクターがフィルムの一方の面においては、フィルム平面と 6 0 度以上 9 0 度以下の角度をなしており、フィルムの他の面においては、0 度以上 5 0 度以下の角度をなすハイブリッド配向であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の液晶表示素子用補償フィルム。

【請求項 4】 請求項 1 または 3 に記載の液晶表示素子用補償フィルムを少なくとも 1 枚組み込んだことを特徴とする、ハイブリッドネマチック配向構造を持つ駆動用液晶セルと互いに偏光方向が直交した一対の偏光板とを

備えた液晶表示装置。

【請求項5】 請求項2または3に記載の液晶表示素子用補償フィルムを少なくとも1枚組み込んだことを特徴とする、ハイブリッドネマチック配向構造を持つ駆動用液晶セルと一枚の偏光板とを備えた液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハイブリッドネマチック配向を利用した液晶ディスプレイに対し、色補償を行うと同時に視野角補償を行うことができる補償フ

【0002】

【従来の技術】ハイブリッドネマチック配向を利用した液晶ディスプレイ（HAN=Hybrid Aligned Nematic）では、図1に示したように、片側の基板界面付近ではネマチック液晶分子は基板に対し略平行に並び、反対側の基板界面付近では分子が基板に対し略垂直に配向している。この方式は、低い電圧で駆動できる、階調表示が容易であるという特徴を持つが

（S. Matsumoto, M. Kawamoto and K. Mizunoya: J. Appl. Phys. 47, 3842 (1976)）、現在までほとんど実用化されることは無かった。この方式の大きな問題の一つとしては、液晶セルの上下で配向形態が異なることによる非対称性のために視野角が狭いということが挙げられる。液晶ディスプレイでは、偏光板や液晶材料といった光学的に異方性を持った材料を用いることから、視野角の問題は基本的には避けることはできないが、この方式では特に視野角が狭い。図1のzx面方向から斜めから見たときは、みかけのリターデーション値が傾き角に

応じて変化する。またyz面方向から斜めから見たときは、リターデーション値の変化に加え、z軸方向に沿っての配向変化に起因する旋光分散の影響も生じる。【0003】この方式のディスプレイの視野角を補償するには、液晶セルと逆の屈折率構造を有するものが有効と考えられる。さらに、補償板は色補償効果を有していなければならない。すなわち、液晶セルは正面から見たとき多かれ少なかれ図1のx方向に遅相軸をもつリターデーションが生じる。従って、コントラスト比の高い表示を得るためには、黒表示時における液晶セルの持つ面内のリターデーションを相殺することによる色補償を行う必要がある。色補償だけであれば従来の一軸延伸フィルム等で行うことは原理的には可能である。しかし、視野角補償を行うことのできる光学フィルム、あるいは色補償と視野角補償を同時に行えるような光学フィルムは従来得られていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題を解決するものであり、ハイブリッドネマチック配向した駆動用液晶セルを有する液晶ディスプレイの補償板とし

て、色補償を行えると共に従来にない視野角拡大を図ることが可能な補償フィルム、詳しくはディスコティック液晶のハイブリッド配向形態を固定化して成る補償フィルムを提供するものである。さらに本発明は、該補償フィルムを組み込んだ液晶表示装置を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明の第1は、ハイブリッドネマチック配向構造を持つ駆動用液晶セルと、一対の偏光板を備えた液晶表示素子に用いる、液晶性光学フィルムより成る補償フィルムであって、該フィルムがディスコティック液晶性材料から形成されたディスコティック液晶の配向形態を固定化したフィルムであり、該配向形態が、ディスコティック液晶のダイレクターとフィルム平面とのなす角度が、フィルムの上

面と下面で異なるハイブリッド配向であることを特徴とする液晶表示素子用補償フィルムに関する。【0006】また本発明の第2は、ハイブリッドネマチック配向構造を持つ駆動用液晶セルと、一枚の偏光板を備えた反射型の液晶表示素子に用いる、液晶性光学フィルムより成る補償フィルムであって、該フィルムがディスコティック液晶性材料から形成されたディスコティック液晶の配向形態を固定化したフィルムであり、該配向形態が、ディスコティック液晶のダイレクターとフィルム平面とのなす角度が、フィルムの上

面と下面で異なるハイブリッド配向であることを特徴とする前記第1または第2の液晶表示素子用補償フィルムに関する。【0007】また本発明の第3は、ハイブリッド配向が、ディスコティック液晶のダイレクターがフィルム

の一方の面においては、フィルム平面と60度以上90度以下の角度をなしており、フィルム

の他の面においては、0度以上50度以下の角度をなすハイブリット配向であることを特徴とする前記第1または第2の液晶表示素子用補償フィルムに関する。【0008】また本発明の第4は、前記第1または第3の液晶表示素子用補償フィルムを少なくとも1枚組み込んだことを特徴とする、ハイブリッドネマチック配向構造を持つ駆動用液晶セルと互いに偏光方向が直交した一対の偏光板とを備えた液晶表示装置に関する。

【0009】さらに本発明の第5は、前記第2または第3の液晶表示素子用補償フィルムを少なくとも1枚組み込んだことを特徴とする、ハイブリッドネマチック配向構造を持つ駆動用液晶セルと一枚の偏光板とを備えた液晶表示装置に関する。【0010】以下、本発明について詳しく説明する。本発明の補償の対象は、駆動用液晶セルを構成する2枚の基板間に封入せしめられたネマチック液晶分子が、該基板界面において該液晶分子の配向がそれぞれ異なった構造を有する液晶セルを利用した液晶ディスプレイである。上記の如き液晶ディスプレイとしては、ハイブリッ



ドネマチック配向を利用した液晶ディスプレイが一例として挙げられる。該ディスプレイの駆動用液晶セルは、片側の基板界面付近ではネマチック液晶分子が基板に対し、略平行に並び、反対側の基板界面付近では該分子が基板面に対し略垂直に並んだ配向を有したものである。一般にこの駆動用液晶セルを構成する 2 枚の基板は、それぞれ異なる配向処理が施される。通常、片側の基板は、駆動用液晶セル内に封入せしめられたネマチック液晶分子を、平面配向させ、かつダイレクターを一方向に揃えるために、ラビングポリイミド配向膜や、ラビングポリビニルアルコール配向膜などのラビング処理を施した有機薄膜を設ける。またもう一方の基板には、駆動用液晶セルに封入せしめられたネマチック液晶分子を基板に対して垂直配向を形成させるために、シランカップリング剤、クロムなどの金属錯体、または長鎖アルキル基を有する界面活性剤などで該基板が配向処理されたものが用いられる。

【0011】この二枚のセル基板の間に挟むべき液晶は棒状(calamitic)のネマチック液晶であり、誘電異方性( $\Delta\epsilon$ )は正であっても負であっても良い。誘電異方性が正( $\Delta\epsilon > 0$ )の時、電圧の印加により、液晶分子はダイレクターがより基板に垂直になるように配向変化をし(図1(a)→(b))、誘電異方性が負の場合( $\Delta\epsilon < 0$ )、ダイレクターはより基板に平行になろうと変化をする(図1(a)→(c))。本発明で\*

誘電異方性

モード

黒表示の配向\*

白表示の配向\*

正	ノーマリーホワイト	b	a
正	ノーマリーブラック	a	b
負	ノーマリーホワイト	c	a
負	ノーマリーブラック	a	c

\* 図1参照

【0014】次に本発明のハイブリッド配向を固定化した補償フィルムについて説明する。一般にディスコティック液晶は、平面性の高い円盤状の形をしたメソゲンを有する分子により発現される液晶である。ディスコティック液晶の特徴は、液晶層中の極微小領域における屈折率が負の一軸性を有することである。図2のように、ある平面内での屈折率が等しく( $n_o$ とする)、その平面に垂直な方向が光軸(以下、ダイレクターと言う)であり、該ダイレクター方向の屈折率を $n_e$ としたとき、 $n_o > n_e$ となっている。こういった微小領域におけるダイレクターが液晶層中でどのように配列するかで、得られる構造体の屈折率特性、ひいては光学特性が決定される。なお、液晶セルに用いられているネマチック液晶の屈折率構造は、図2(b)に示したようにディスコティック液晶とは対照的であり、極微小領域においては正の

\*はいずれに対しても補償が可能である。また低電圧での状態(a)を黒表示とするか(ノーマリーブラックモード)、より高い電圧を印加した状態を黒表示とするか(ノーマリーホワイトモード)によって二種類のモードがありうるが、本発明の補償フィルムではどちらに対しても補償を行うことができる。

【0012】以上のように、液晶の誘電異方性、モードの違いにより、表1に示したような4通りの表示方法が可能であり、本発明の補償フィルムはいずれに対しても色補償かつ視野角補償が可能である。なおセルの駆動方法は、電極にITO等の誘電性の薄膜を用いる単純マトリクス駆動でもよいし、片側の基板にTFT(Thin Film Transistor)電極やMIM(Metal Insulator Metal、別名TFD=Thin Film Diode)電極を用いるアクティブマトリクス駆動でも良く、いずれの方式に対しても本発明の補償フィルムは適用可能である。また、垂直配向処理した基板に対してはラビング操作は必ずしも必要ではないので、アクティブマトリクス駆動を行う際には、疎水化する基板をアクティブマトリクス電極基板に選べば、高価な電極のラビング操作による破壊の恐れがなくなりコストの観点から好ましい。

【0013】

【表1】

一軸性の屈折率構造をもっている。

【0015】ディスコティック液晶は通常、液晶層全体にわたってダイレクターが同一方向を向いている場合、負の一軸性の構造物となり、従来の方法でディスコティック液晶を均一配向した場合には、通常、図3(a)、(b)の構造をとる。図3の(a)は、ダイレクターが基板の法線にあることからホメオトロピック配向と呼ばれる。(b)は、ダイレクターが基板法線から一定角度傾いたチルト配向である。

【0016】本発明の補償フィルムの有する構造は、前記のようなホメオトロピック配向やチルト配向、また該配向形態に基づく負の一軸性構造とは全く異なるものである。すなわちダイレクターがフィルムの上表面と下表面とで異なる、好ましくはフィルム厚み方向で徐々に変化したハイブリッド配向(図3(c))を形成しており、光

軸は存在せず一軸性は失われたものである。棒状のネマチック液晶では、このような厚さ方向でダイレクターが連続的に変化したものをハイブリッド配向と呼ぶことから（本発明における補償の対象となる液晶セルがまさにこの配向構造をとっている）、本発明においては、この配向形態もハイブリッド配向と呼ぶことにする。

【0017】一般に充分な視野角補償を行うためには、補償の対象となる駆動用液晶セルの屈折率の異方性を打ち消すものでなければならない。補償対象の駆動用液晶セルでは、正の一軸性の素養をもつ棒状の液晶が、そのダイレクターを膜厚方向で連続的に変化させたものであるの、補償フィルムは負の一軸性の素養をもちつつやはりダイレクターを膜厚方向で連続的に変化させた図3(c)の構造のものが望ましい。図3(a)や(b)は膜厚方向でのダイレクター変化がないので完全な視野角補償を行うことは困難となる。ハイブリッドネマチック配向の駆動用液晶セルに対しては、前に述べたように面内のリターデーションを打ち消して色補償も行わなければならない。本発明の補償フィルムはディスコティック液晶がハイブリッド配向を形成しているため、やはり面内のリターデーションを有しており、視野角補償を行うと同時に色補償を行うことができる。

【0018】本発明において、ハイブリッド配向のフィルムの膜厚方向における角度範囲は、フィルムのダイレクターとフィルム平面とのなす最小の角度の絶対値、すなわちフィルムのダイレクターとフィルム平面における法線とがなす鈍角側ではない角度（0度以上90度以下の範囲となる角度）を $a$ 度とした際に、 $[90^\circ - a^\circ]$ により求められる角度が、フィルムの上面または下面のいずれか一方においては、通常60度以上90度以下の角度をなし、当該面の反対面においては、通常0度以上50度以下である。より好ましくは一方の角度の絶対値が70度以上90度以下、他方の角度の絶対値が0度以上30度以下である。

【0019】本発明において、ハイブリッド配向のフィルムの膜厚方向における角度範囲は、フィルムのダイレクターとフィルム平面とのなす最小の角度の絶対値、すなわちフィルムのダイレクターとフィルム平面における法線とがなす鈍角側ではない角度（0度以上90度以下の範囲となる角度）を $a$ 度とした際に、 $[90^\circ - a^\circ]$ により求められる角度が、フィルムの上面または下面の一方においては、通常60度以上90度以下の角度をなし、当該面の反対面においては、通常0度以上50度以下である。より好ましくは一方の角度の絶対値が80度以上90度以下、他方の角度の絶対値が0度以上30度以下である。

【0020】本発明の補償フィルムは、ハイブリッド配向を形成しているためにダイレクターが厚み方向で異なる方向を向いており、フィルムという構造体として見た場合、もはや光軸は存在せず一軸性は失われている。こ

のような、液晶の配向形態中を光が通過する際、従来得られなかった複雑な複屈折挙動を観察することができる。

【0021】次に、本発明に用いるディスコティック液晶性材料について説明する。該材料は、ディスコティック液晶性化合物単独、または、少なくとも1種の該液晶性化合物を含有する組成物からなる。ディスコティック液晶はC. Destradeらにより、その分子の配向秩序によってND相(discotic nematic phase)、Dho相(hexagonal ordered columnar phase)、Dhd相(hexagonal disordered columnar phase)、Drd相(rectangular disordered columnar phase)、Dob相(oblique columnar phase)のように分類されている

(C. Destrade et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 106, 121 (1984))。本発明において、これらの分子の配向秩序は特に限定はされないが、配向の容易さの観点から、配向秩序の最も低いND相を少なくとも有する材料が好ましく、特に好ましいのはND相のみを唯一液晶相として有するものである。

【0022】本発明に用いられるディスコティック液晶性材料は、その液晶状態における配向形態を損なうことなく固定化するために、固定化時に液晶相から結晶相への転移が起こらないものが好ましい。またフィルムを形成した際、使用条件下で配向形態が保たれ、且つ、固体と同様に取扱いができるものが望ましい。さらに、本発明でいう固定化した、という状態は、液晶構造がアモルファスなガラス状態で凍結された状態が最も典型的、且つ好ましい態様ではあるが、それだけには限定されず、本発明の補償フィルムの使用条件下、具体的には、通常0℃から50℃、より過酷な条件下では-30℃から70℃の温度範囲において、該フィルムに流動性が無く、また外場や外力によって配向形態に変化を生じさせることなく、固定化された配向形態を安定に保ち続けることができる状態を指すものである。以上のことより、本発明に用いられるディスコティック液晶性材料としては、以下のいずれかの性質を持つものが好ましい。

【0023】① 液晶状態より低温域にガラス相のみを有し、結晶相を持たない。液晶状態より温度を下げていくとガラス状態で固定化される。

② 液晶状態より低温域に結晶相を有し、さらに結晶相より低温域にガラス相を有するものであって、液晶状態から温度を下げたとき、結晶相が出現せず（結晶相が過冷却する場合、または昇温時のみに結晶化を起こすモノトロピックな場合）、液晶状態より温度を下げていくとガラス状態で固定化される。

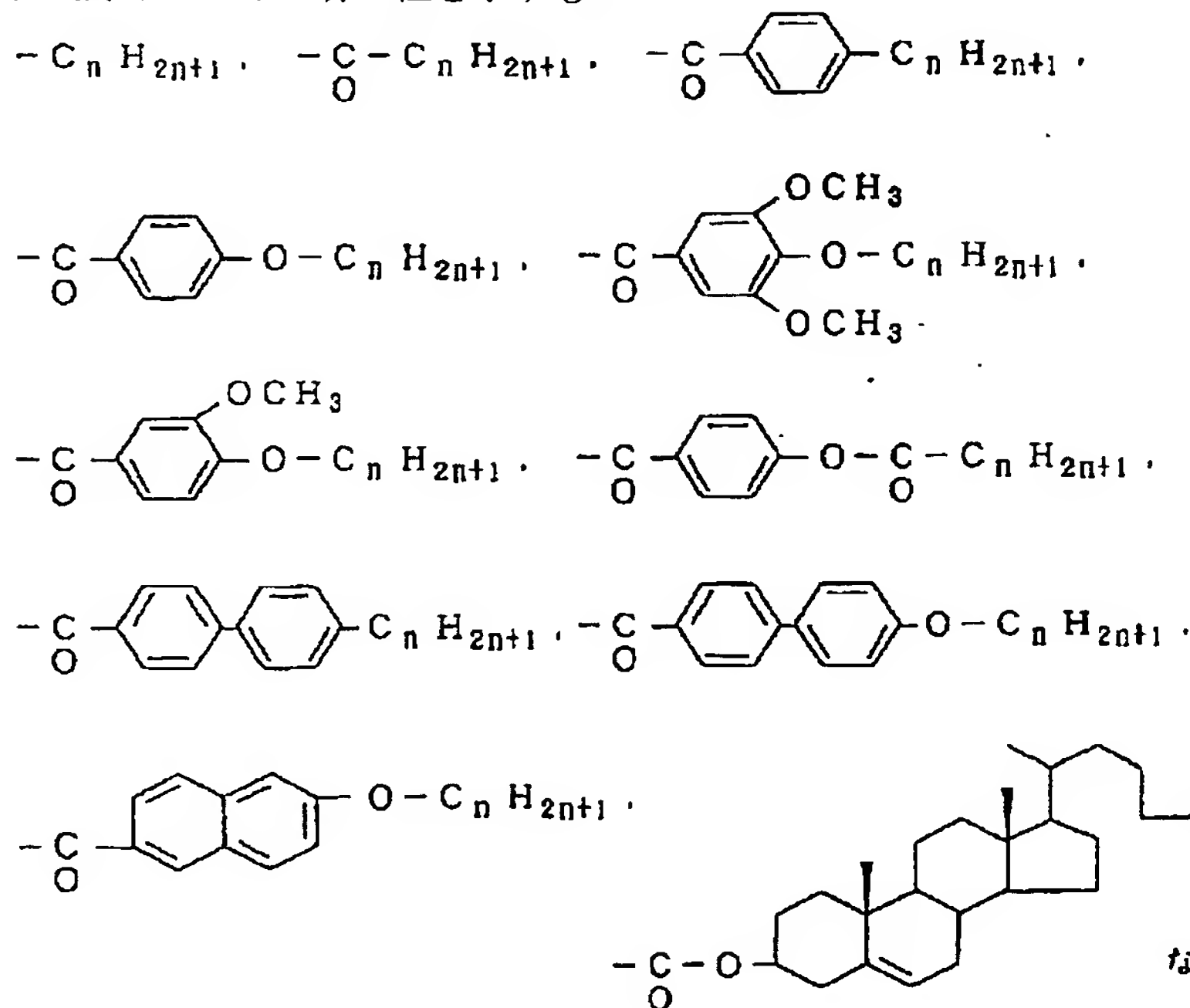
【0024】③ 液晶状態より低温域に結晶相を有する

が、さらに低温域においては、明瞭なガラス転移を示さないものであって、液晶状態から温度を下げたとき、結晶相が出現しない（結晶相が過冷却する場合、または昇温時のみに結晶化を起こすモノトロピックな場合）。この場合、融点（固定化した後、再度高温に加熱したときに観察される）よりさらに低い温度では、分子の流動性が極めて制限された状況にある、実用上固体の材料と見なせる。

④ 液晶状態より低温域で、昇温過程および降温過程においても明瞭な結晶への転移もガラス状態への転移も観測されないが、液晶状態における配向形態を固定化した際、本フィルムの使用温度範囲内で流動性が全く無く、且つ、ズリなどの外力や外場を加えても配向形態が変化しない。

【0025】上記のうち、より好ましいものは①および②のいずれかの場合であり、最も好ましいのは①の性質を持ったものを用いる場合である。尚、③および④のいずれの場合でも実用上差し支えなく用いることができるが、フィルムの使用条件下で配向の乱れが起こる可能性がないことを注意深く確かめる必要がある。具体的には、通常0℃から50℃の温度範囲において、例えばズリなどを強制的に加え、配向形態に乱れが生じなければ特に問題はない。ズリなどによって配向形態に乱れが生じた場合、本来の光学性能は失われ、その後如何なる処理を施しても元の配向形態に戻すことは困難であり、実際の使用において大きな問題となる。

【0026】本発明に用いるディスコティック液晶性材料は、上記のいずれかの性質を持つと同時に、均一な欠陥のない配向のために、良好なドメイン合一性を示すも\*



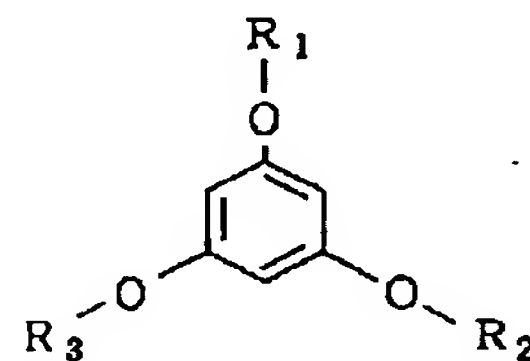
ただし、 $C_n H_{2n+1}$  は直鎖もしくは分岐のアルキル基で、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3以

\*の望ましい。ドメインの合一性が悪い場合には、得られる構造がポリドメインとなり、ドメイン同士の境界に配向欠陥が生じ、光を散乱するようになる。また、フィルムの透過率低下にもつながるので望ましくない。次に、該液晶性材料と成りうるディスコティック液晶性化合物について説明する。該化合物の具体的な構造は、主にディスコティック液晶相を発現させるのに必須の円盤状の中心部分（ディスコゲン）と、液晶相を安定化するために必要な置換基とで構成される。該置換基は、一官能性のものが好ましく用いられるが、二官能性のものを用いてディスコゲン同士を一部連結させ、オリゴマー化またはポリマー化させたりして得られる化合物でも本発明の材料として好ましく用いることができる。以上、具体的に本発明に用いることができるディスコティック液晶性化合物の分子構造を示す。

【0027】

【化1】

【構造式1】



$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  は以下の群より選ばれる同一もしくは異なる、一官能性もしくは二官能性の置換基。一官能性の置換基としては、

【0028】

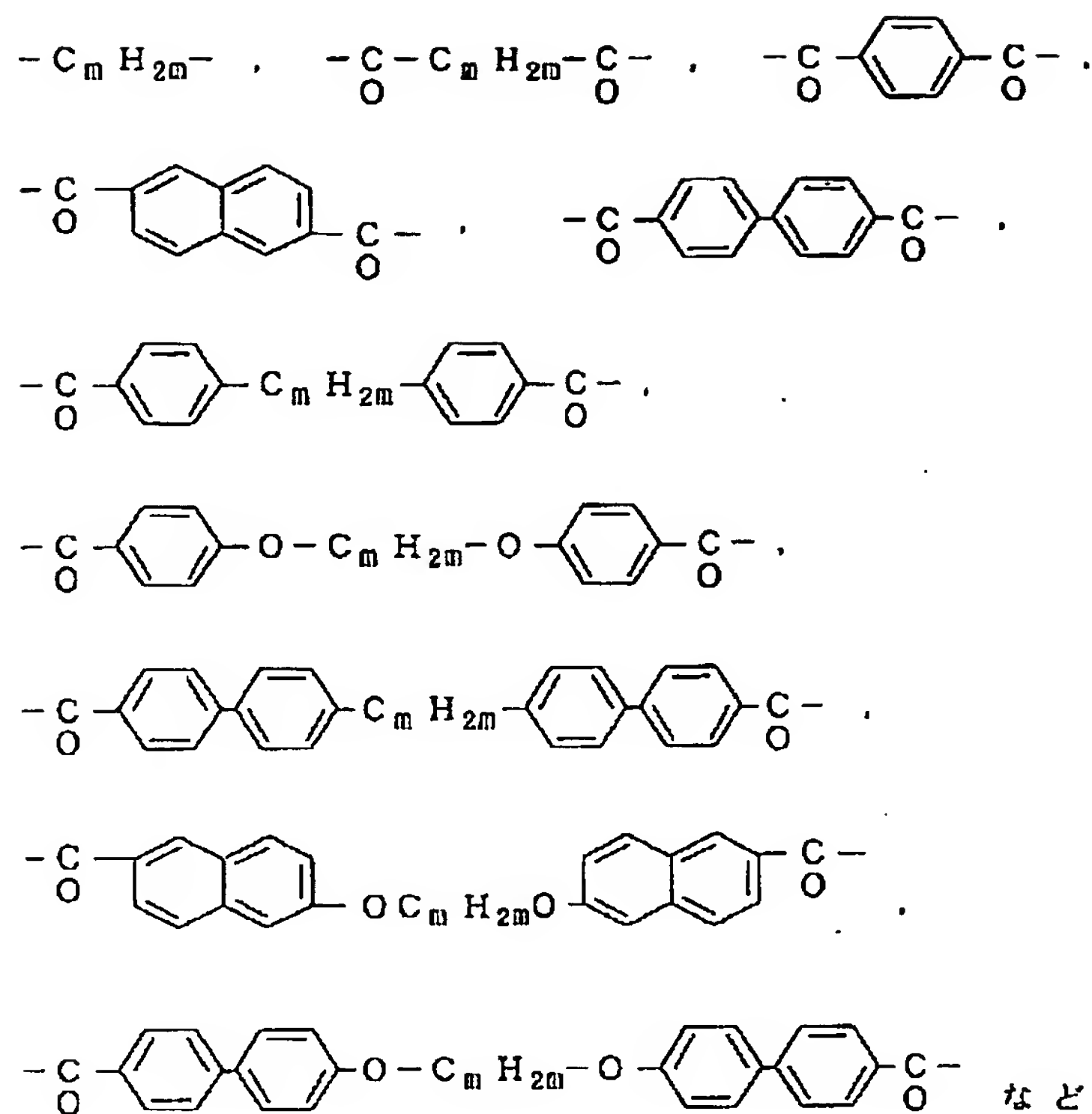
【化2】

上14以下の整数。二官能性の置換基としては、

【0029】

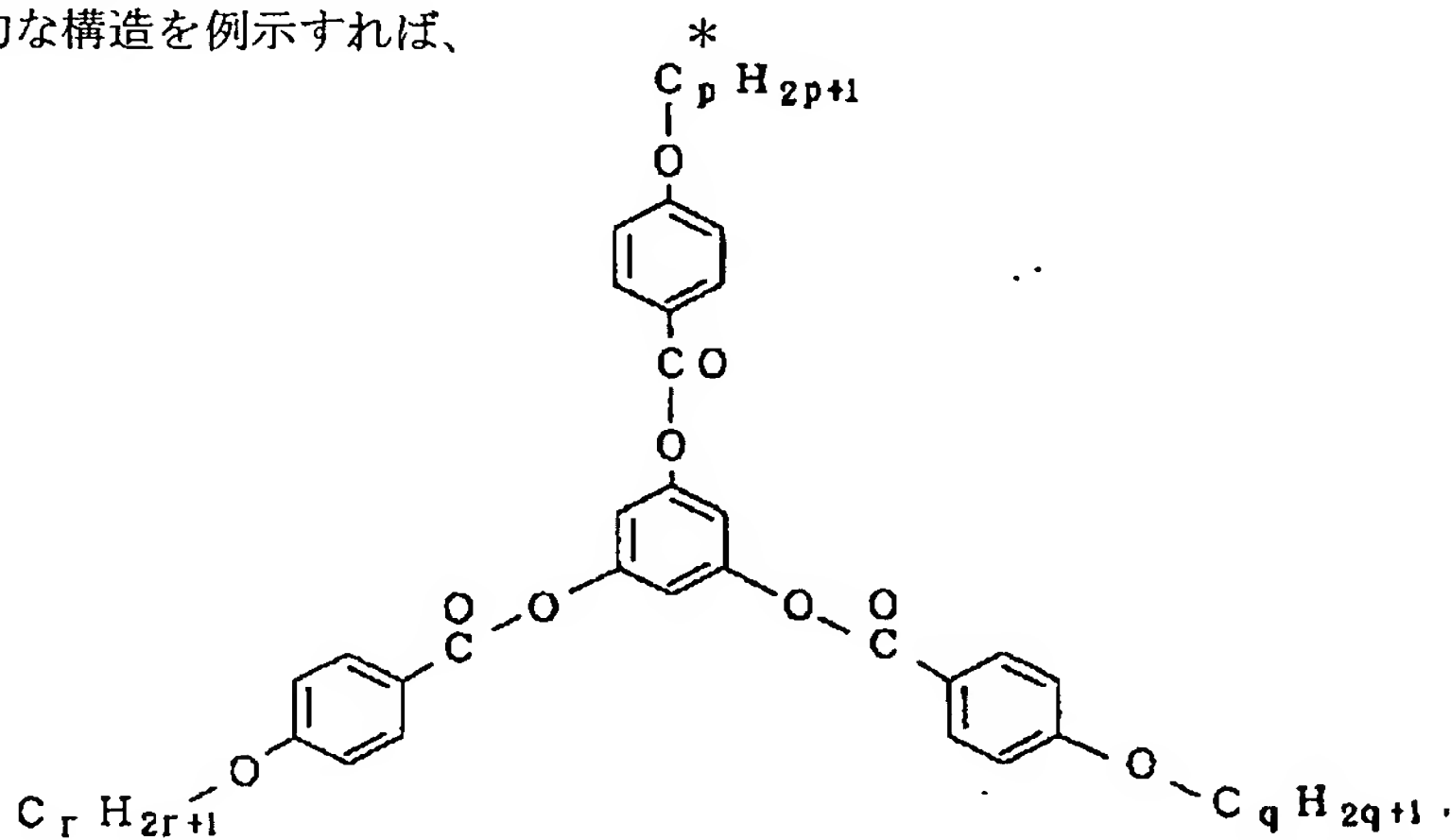


## 【化3】



ただし、 $C_m H_{2m}$  は直鎖もしくは分岐のアルキレン鎖  
 で、 $m$ は2以上16以下の整数、より好ましくは4以上  
 12以下の整数。具体的な構造を例示すれば、

\* 【0030】  
 【化4】

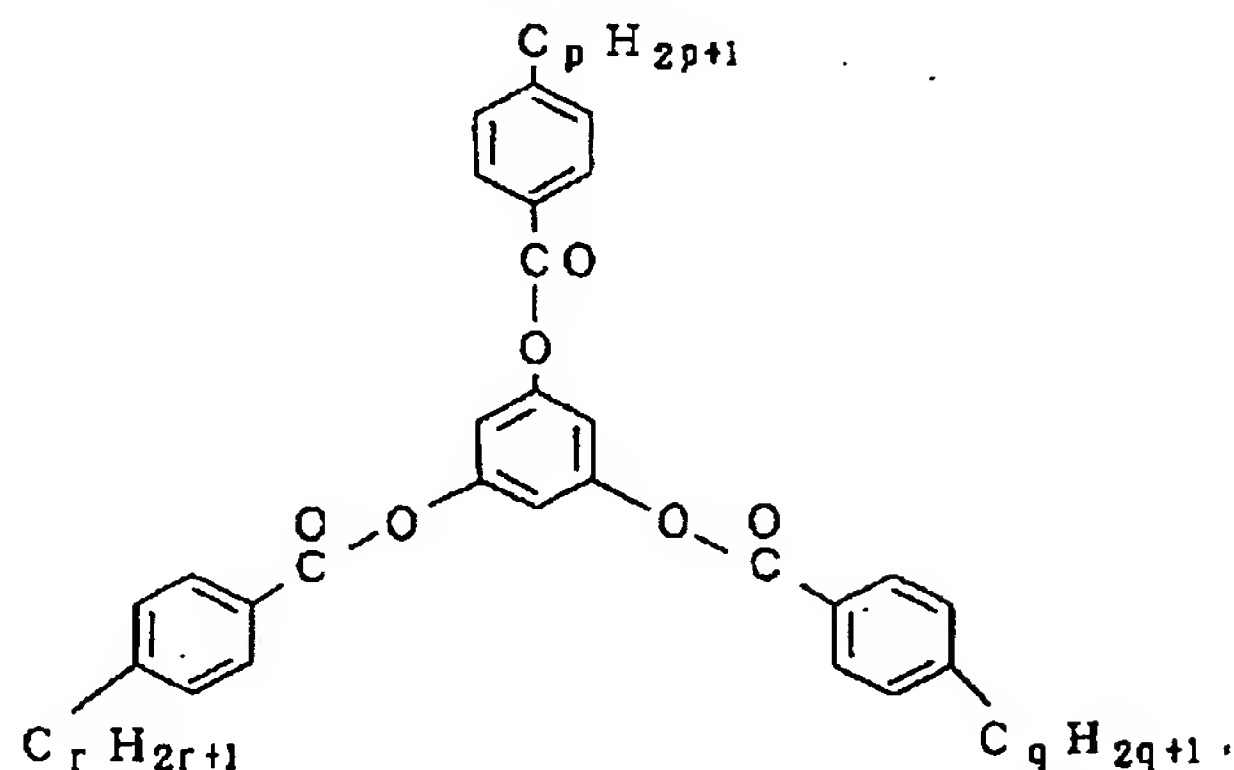


ただし  $p$ ,  $q$  および  $r$  は、1以上18以下の整数、より  
 好ましくは3以上14以下の整数。

【0031】

【化5】

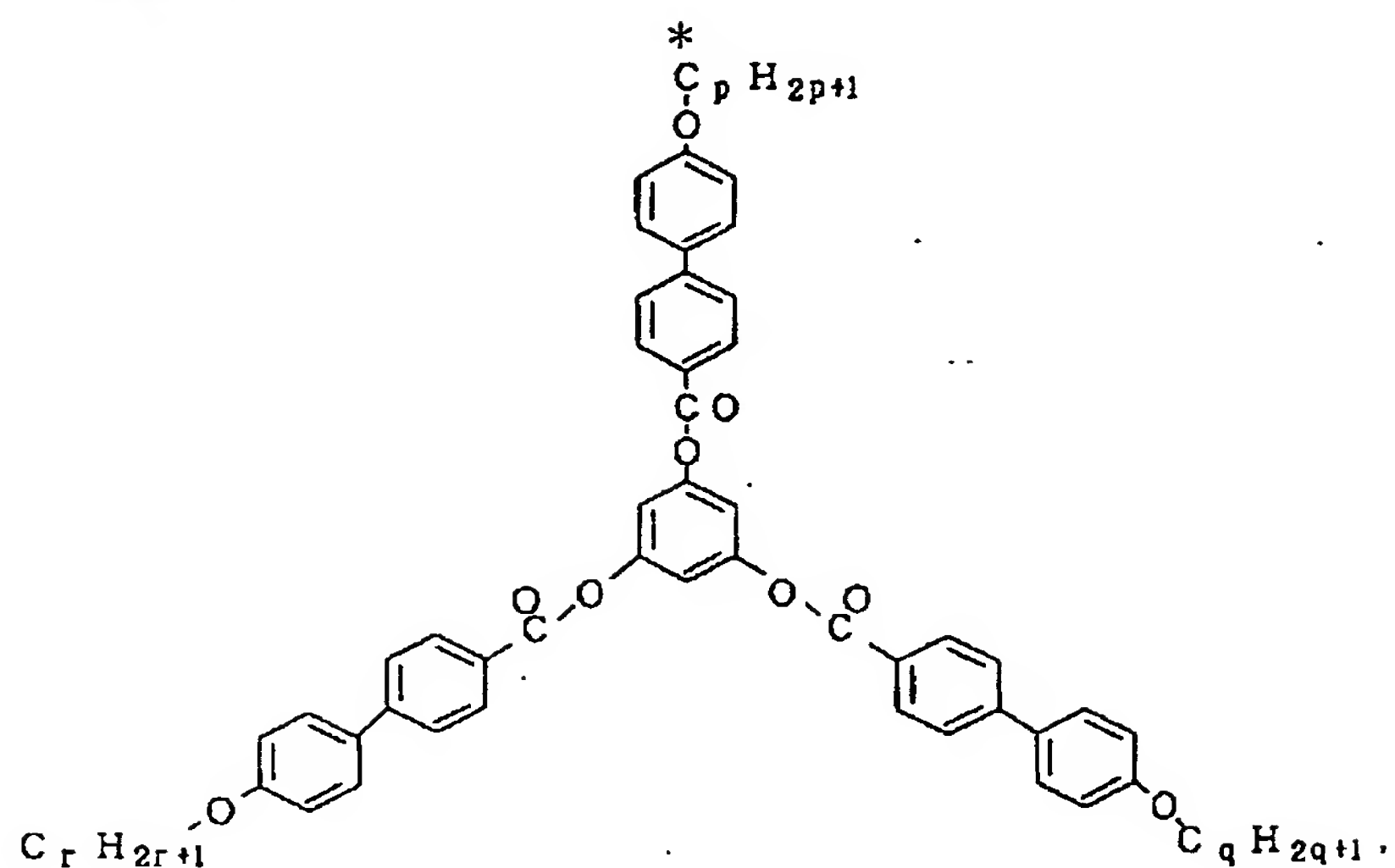
40



50 ただし  $p$ ,  $q$  および  $r$  は、1以上18以下の整数、より

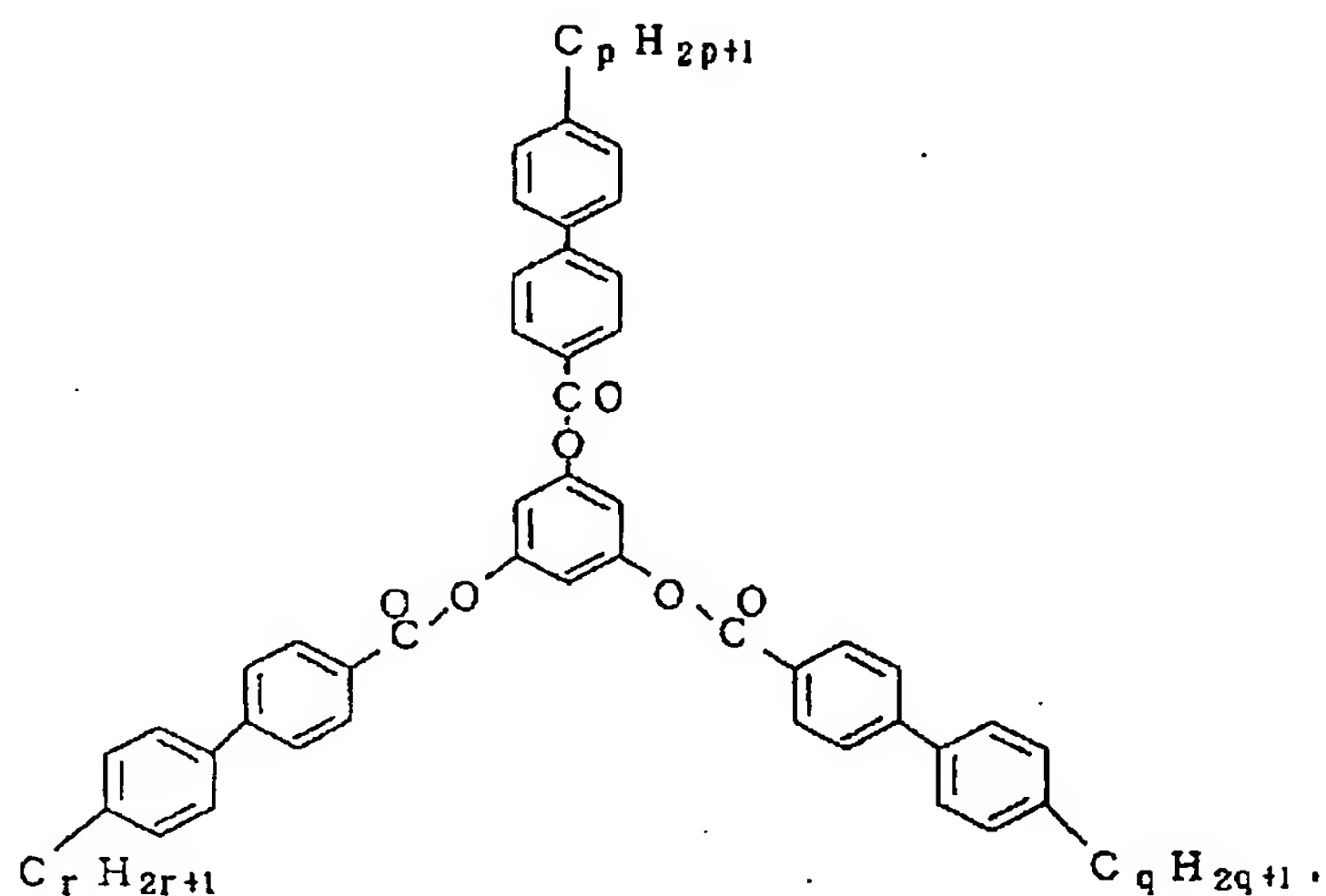
好ましくは3以上14以下の整数。  
【0032】

\*【化6】



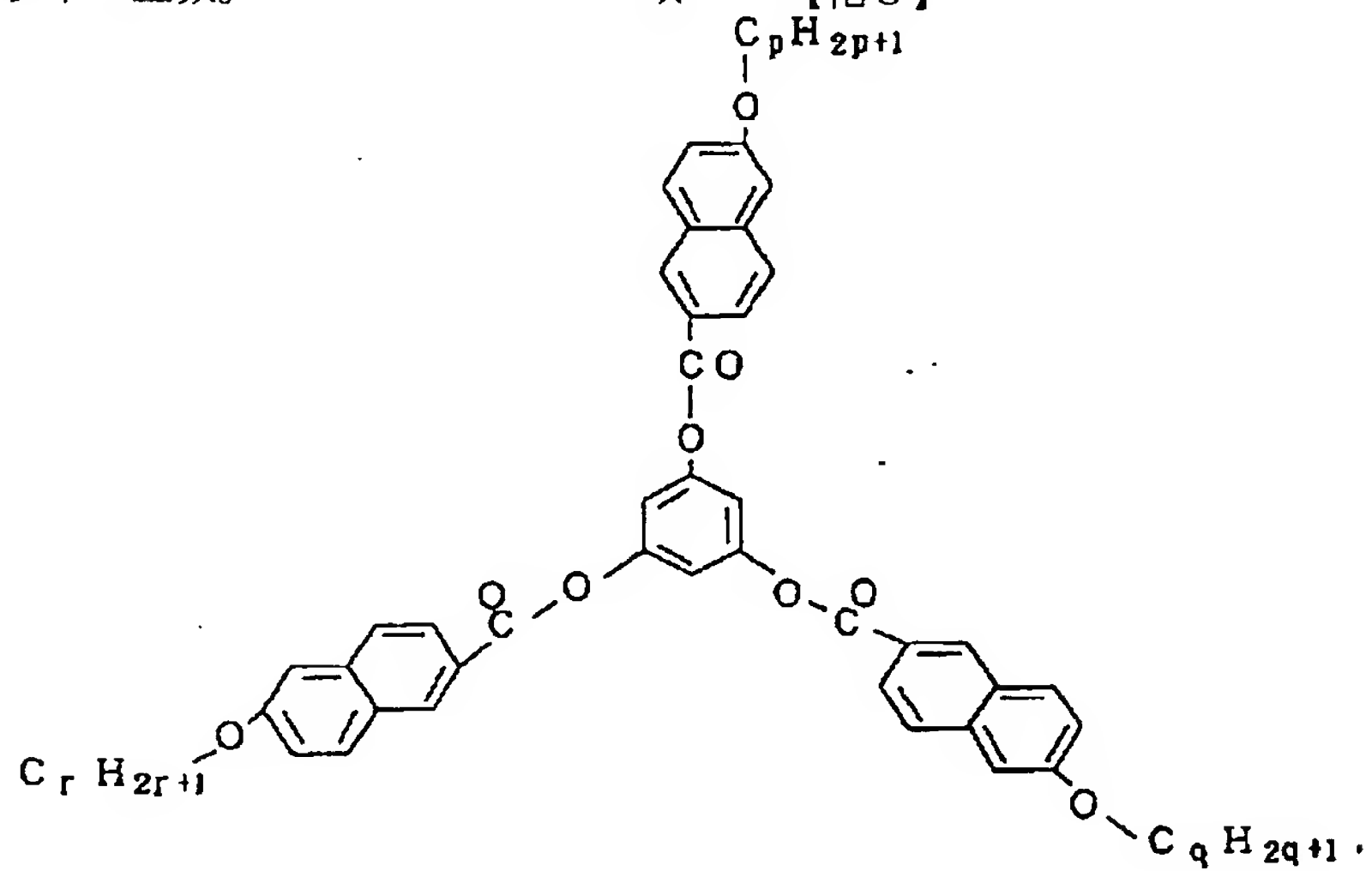
ただしp, qおよびrは、1以上18以下の整数、より  
好ましくは3以上14以下の整数。 ※【0033】

※【化7】



ただしp, qおよびrは、1以上18以下の整数、より  
好ましくは3以上14以下の整数。 ★【0034】

★【化8】



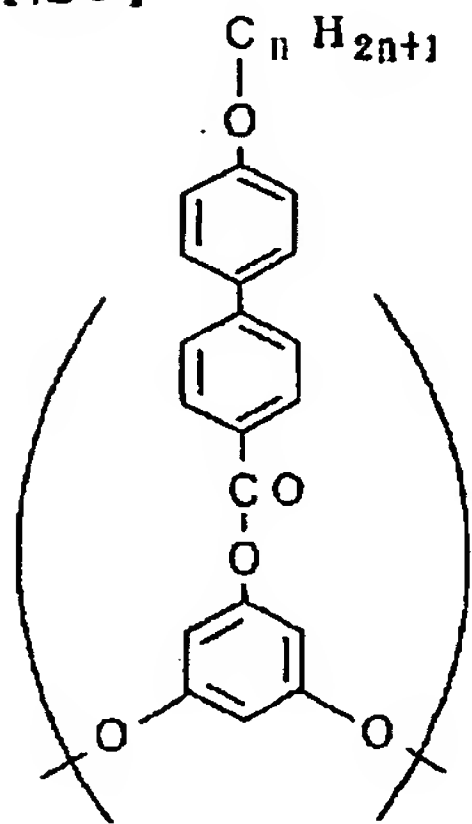


15

ただし  $p$ ,  $q$  および  $r$  は、1 以上 1 8 以下の整数、より好ましくは 3 以上 1 4 以下の整数。

【0035】

【化9】



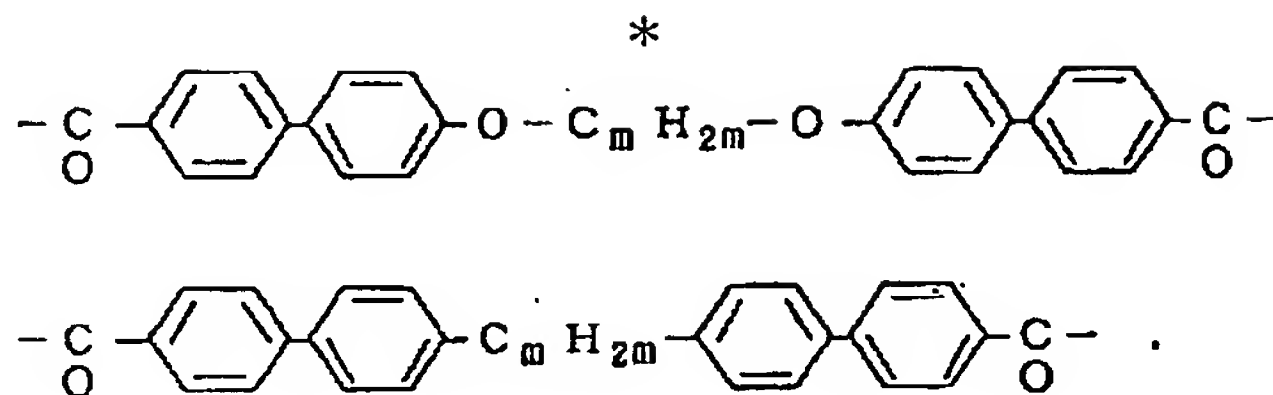
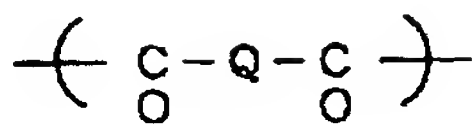
16

\* で表されるポリマー。Qは、

【0036】

【化10】

10



ここで  $n$  は 1 以上 1 8 以下の整数、より好ましくは 3 以上 1 4 以下の整数。  $m$  は 2 以上 1 6 以下の整数、より好ましくは 4 以上 1 2 以下の整数。平均分子量は 4, 0 0 0 以上 1 0 0, 0 0 0 以下の範囲。

【0037】

【化11】

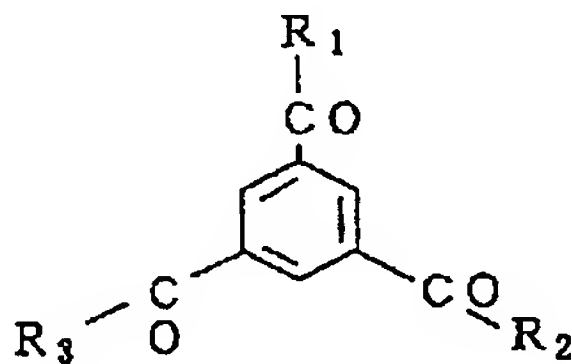
$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  は以下の群より選ばれる同一もしくは異なる、一官能性もしくは二官能性の置換基。一官能性の置換基としては、

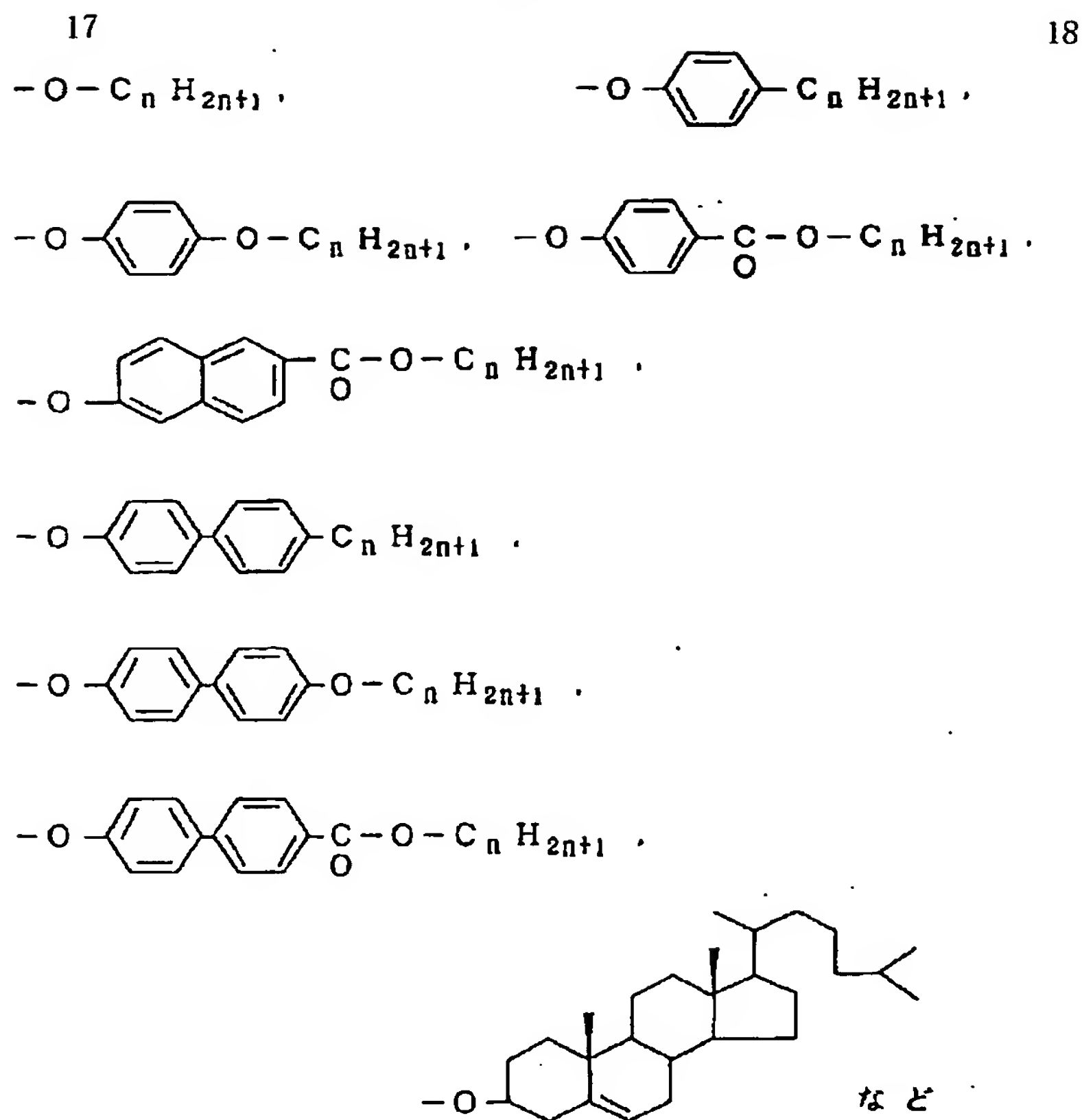
【0038】

【化12】

【構造式2】

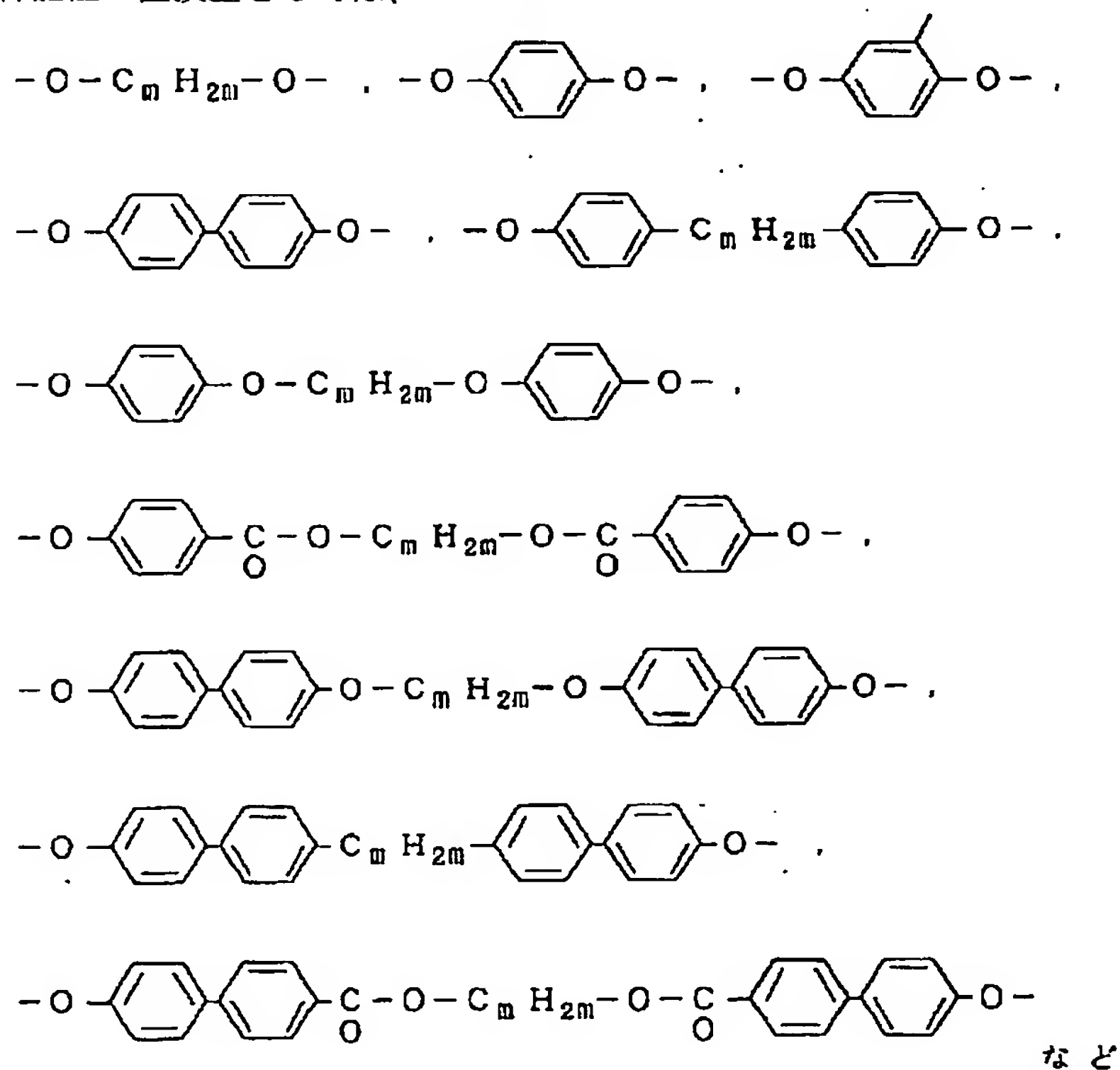
30





ただし、 $C_n H_{2n+1}$  は直鎖もしくは分岐のアルキル基で、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3以上14以下の整数。二官能性の置換基としては、

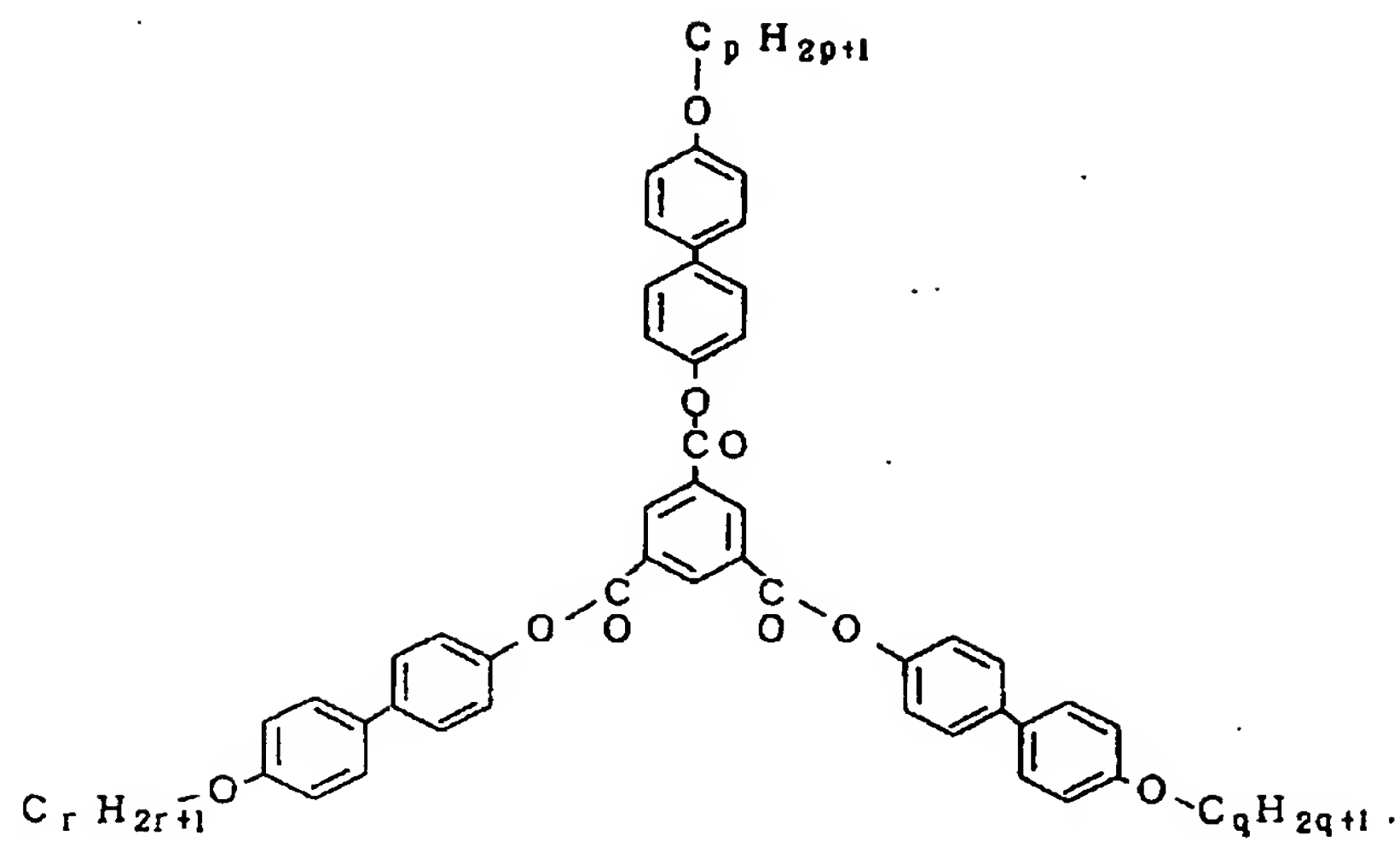
\* 【0039】  
【化13】



ただし、 $C_m H_{2m}$  は直鎖もしくは分岐のアルキレン鎖で、 $m$ は2以上16以下の整数、より好ましくは4以上12以下の整数。具体的な構造を例示すれば、

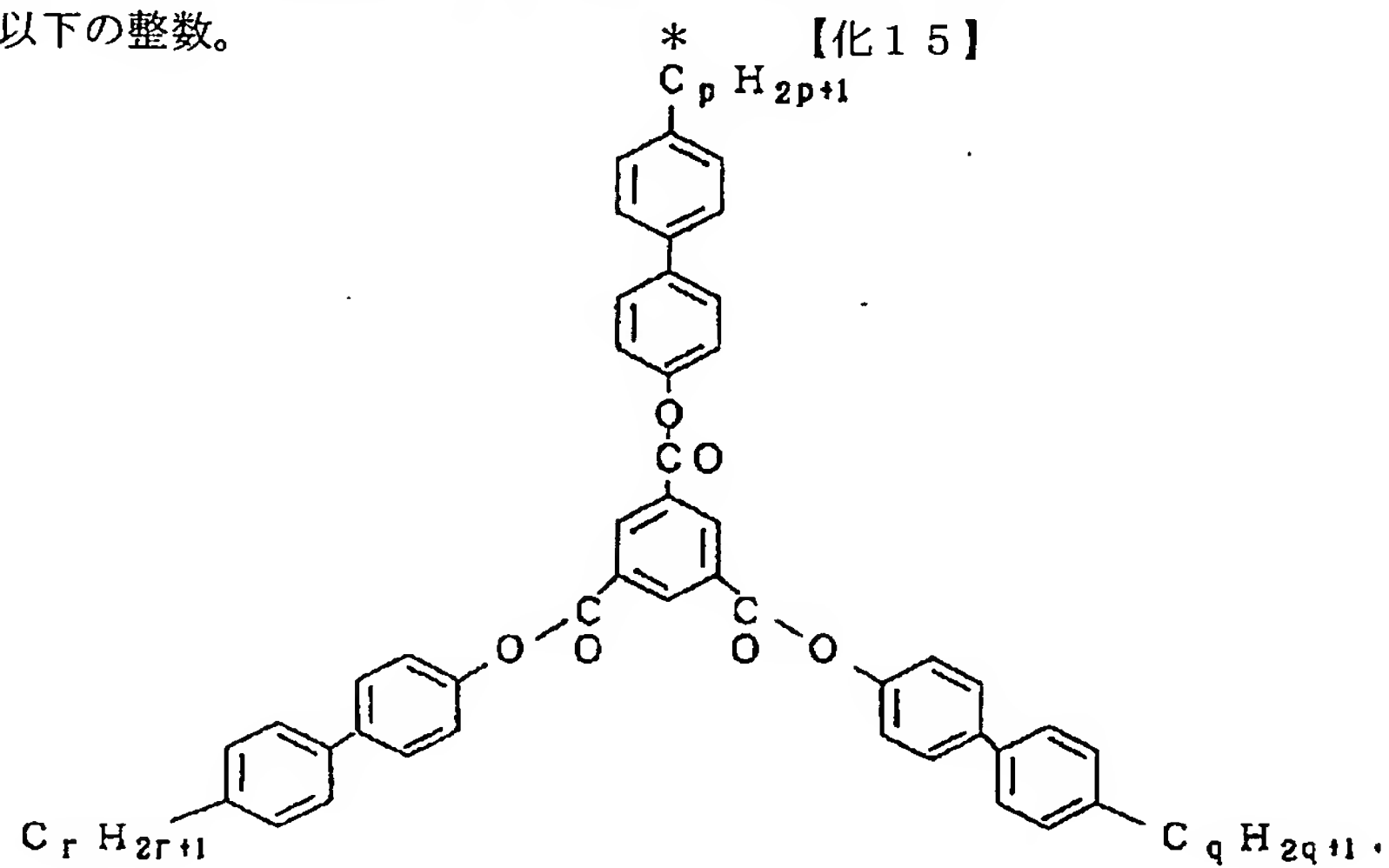
【0040】

【化 1 4】



ただし  $p$ ,  $q$  および  $r$  は、1 以上 18 以下の整数、より  
好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 \* 【0 0 4 1】

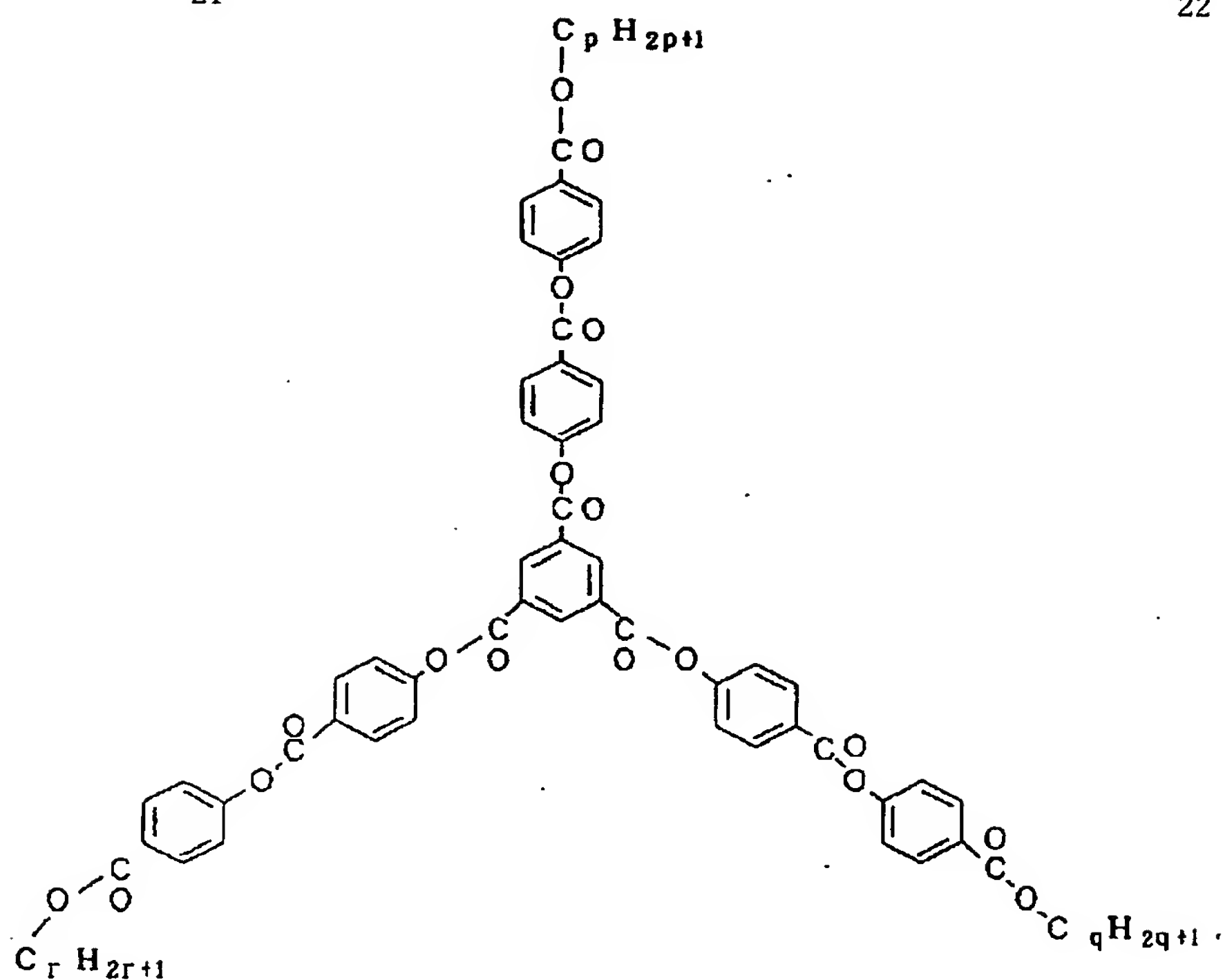
【化 1 5】



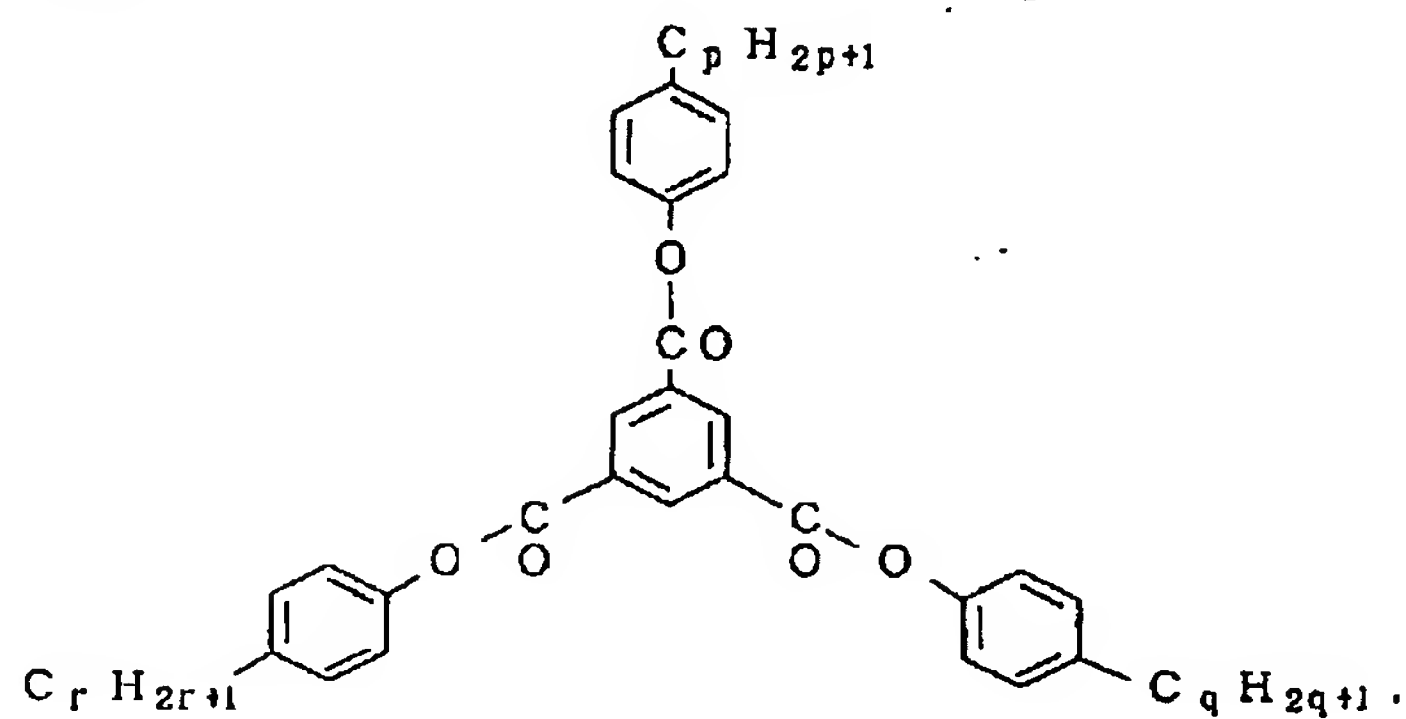
ただし  $p$ ,  $q$  および  $r$  は、1 以上 18 以下の整数、より  
好ましくは 3 以上 14 以下の整数。

【0 0 4 2】

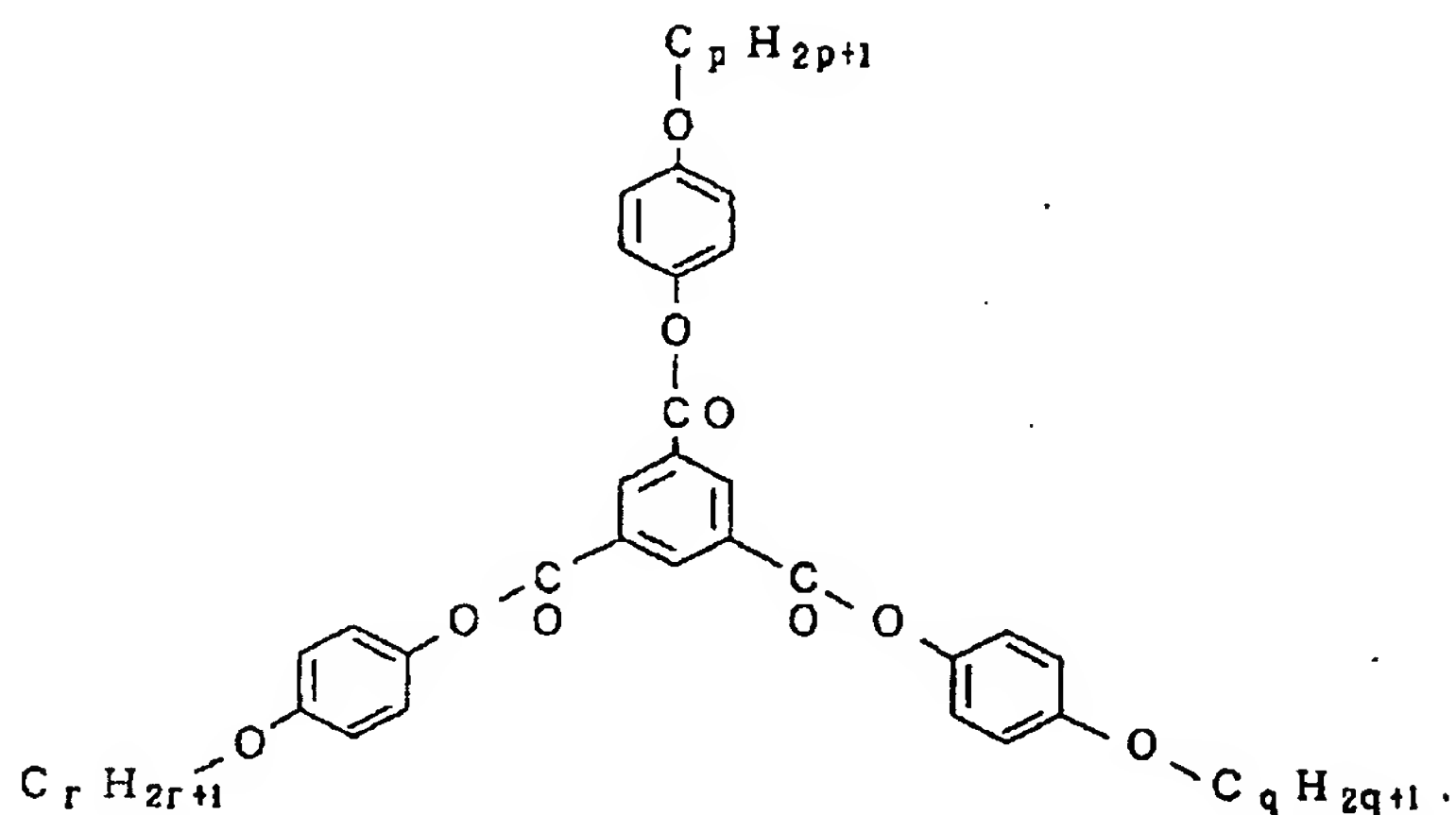
【化 1 6】



ただし  $p$ ,  $q$  および  $r$  は、1 以上 18 以下の整数、より \* 【0043】  
 好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 \* 【化17】



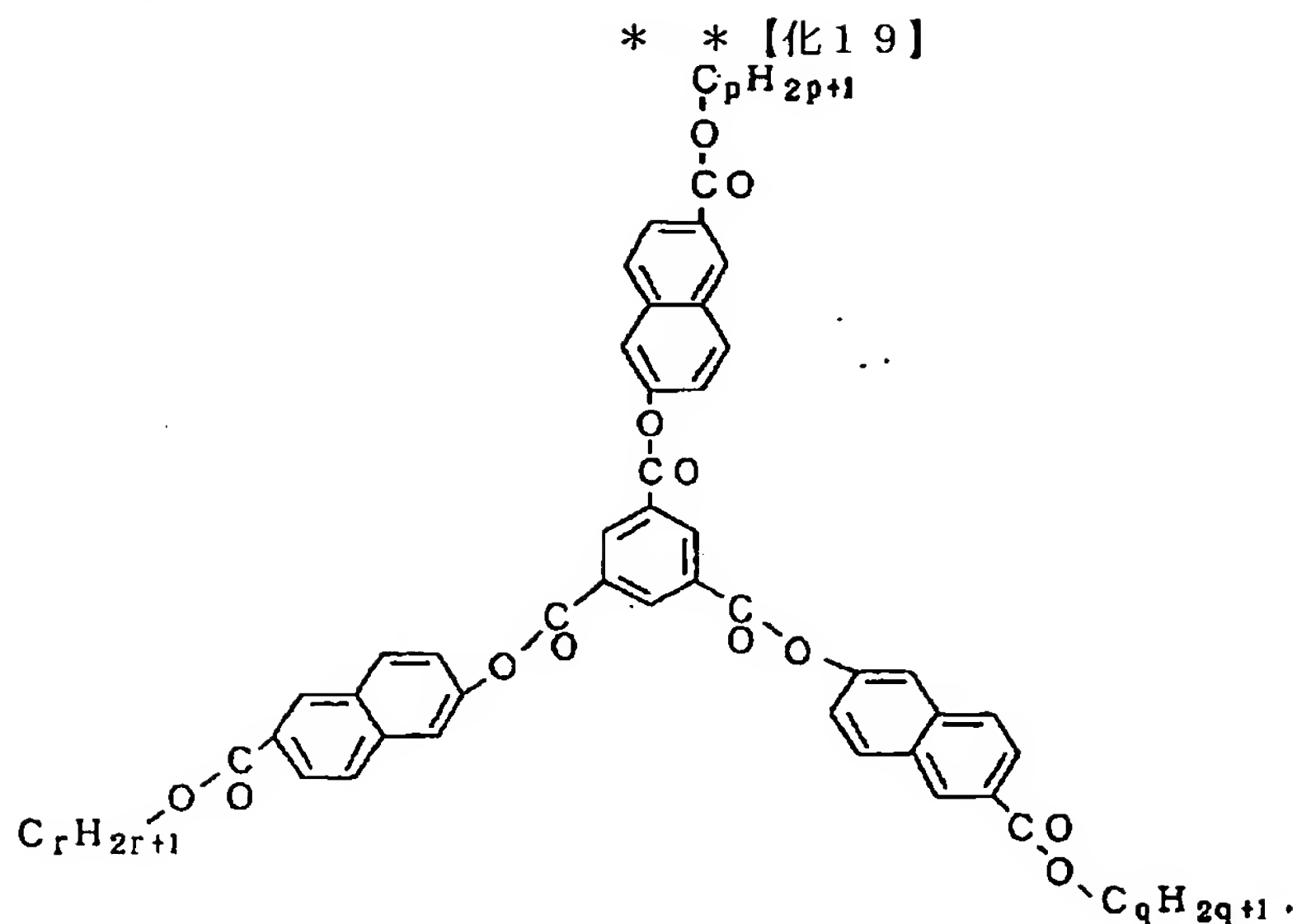
ただし  $p$ ,  $q$  および  $r$  は、1 以上 18 以下の整数、より ※ 【0044】  
 好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 ※ 【化18】



ただし  $p$ ,  $q$  および  $r$  は、1 以上 18 以下の整数、より 50 好ましくは 3 以上 14 以下の整数。



【0045】



ただし  $p$ ,  $q$  および  $r$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。

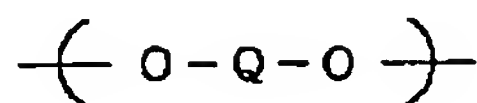
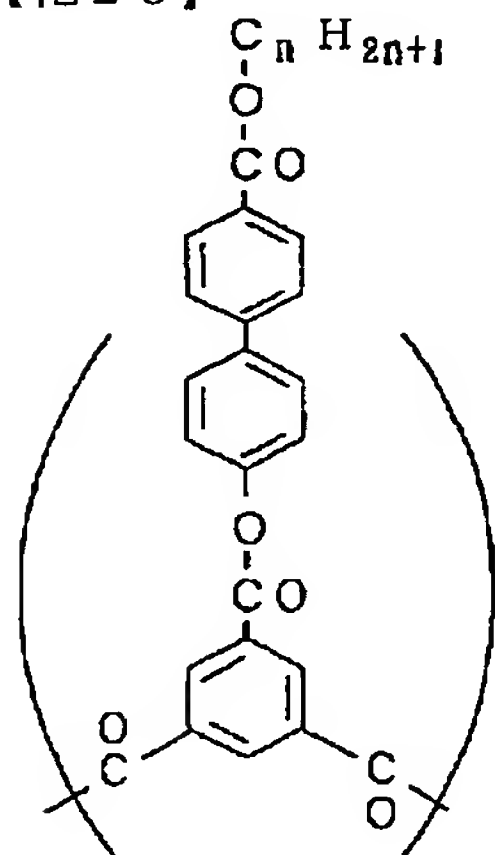
※で表されるポリマー。平均分子量は 4,000 以上 100,000 以下の範囲。Q は、

【0046】

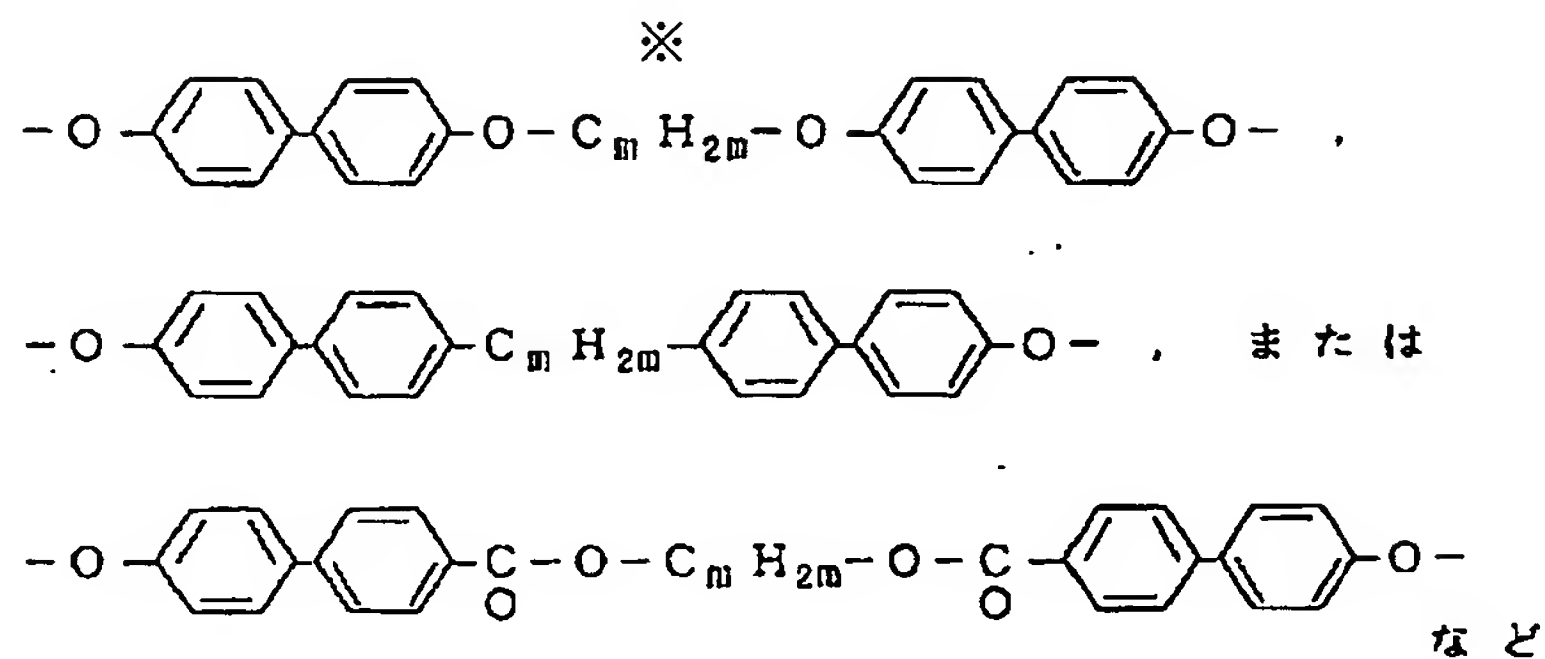
【0047】

【化20】

20 【化21】



30

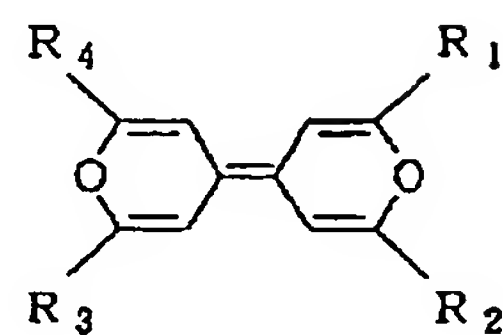


ただし、 $n$  は 1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 $m$  は 2 以上 16 以下の整数、より好ましくは 4 以上 12 以下の整数。

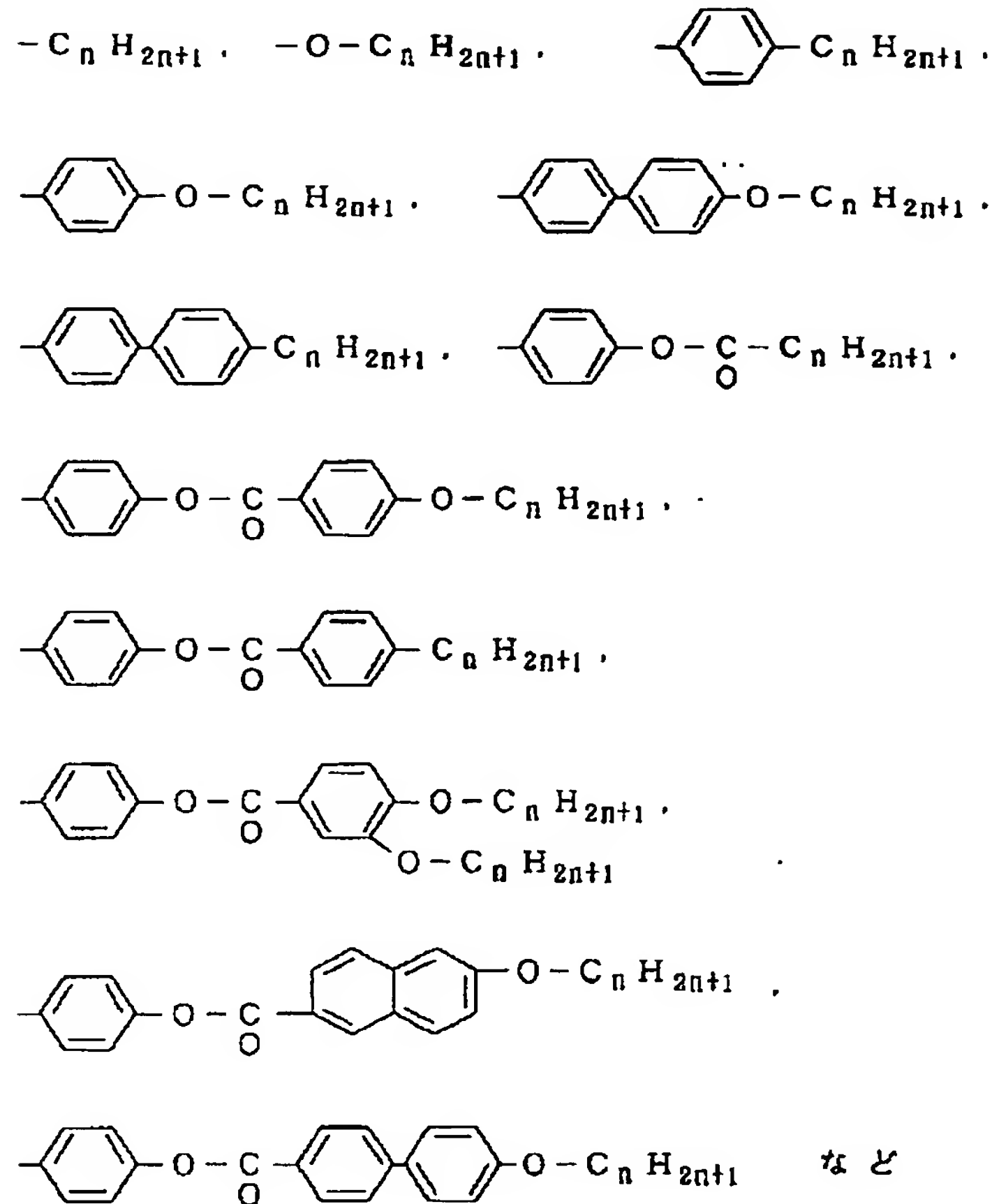
【0048】

【化22】

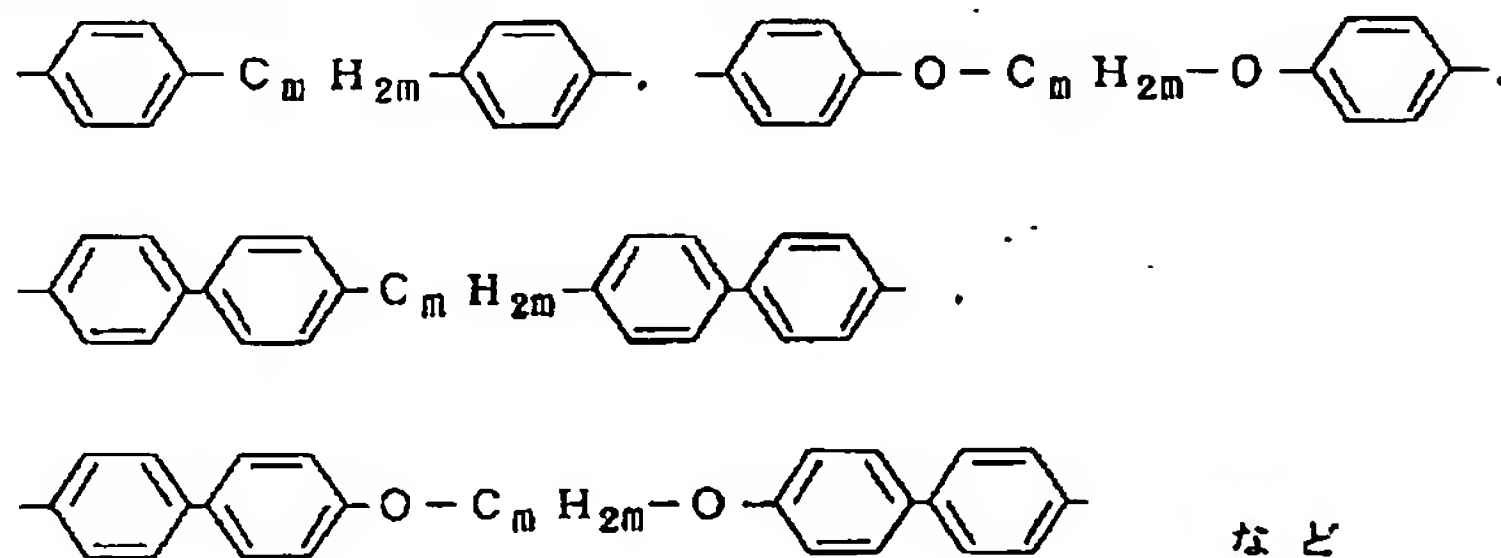
【構造式3】



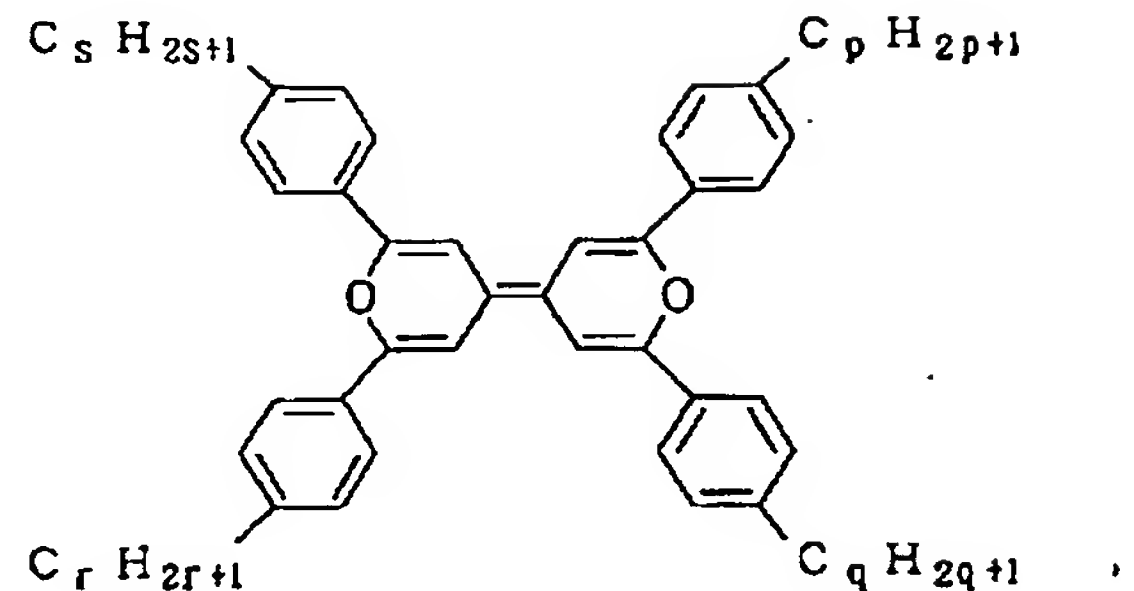
しくは異なる、一官能性もしくは二官能性の置換基。— \* 【0049】  
官能性の置換基としては、 \* 【化23】



ただし、 $C_n H_{2n+1}$  は直鎖もしくは分岐のアルキル ※ 【0050】  
基で、 $n$  は 1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以 【化24】  
上 14 以下の整数。二官能性の置換基としては、 ※30



ただし、 $C_m$  ,  $H_{2m}$  は直鎖もしくは分岐のアルキレン 40  
鎖で、 $m$  は 2 以上 16 以下の整数、より好ましくは 4 以  
上 12 以下の整数。具体的な構造を例示すれば、  
【0051】  
【化25】

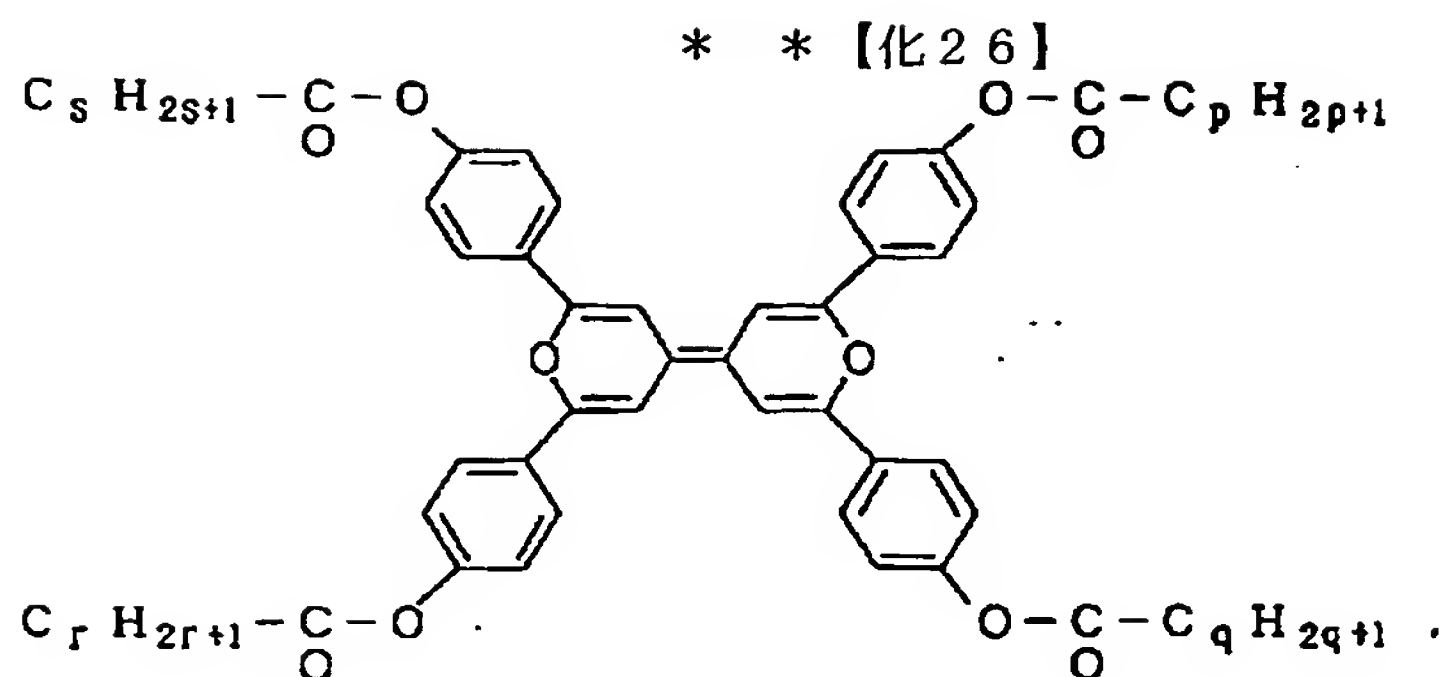


ただし  $p$  ,  $q$  ,  $r$  および  $s$  は、1 以上 18 以下の整数、  
50 より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。

27

28

【0052】

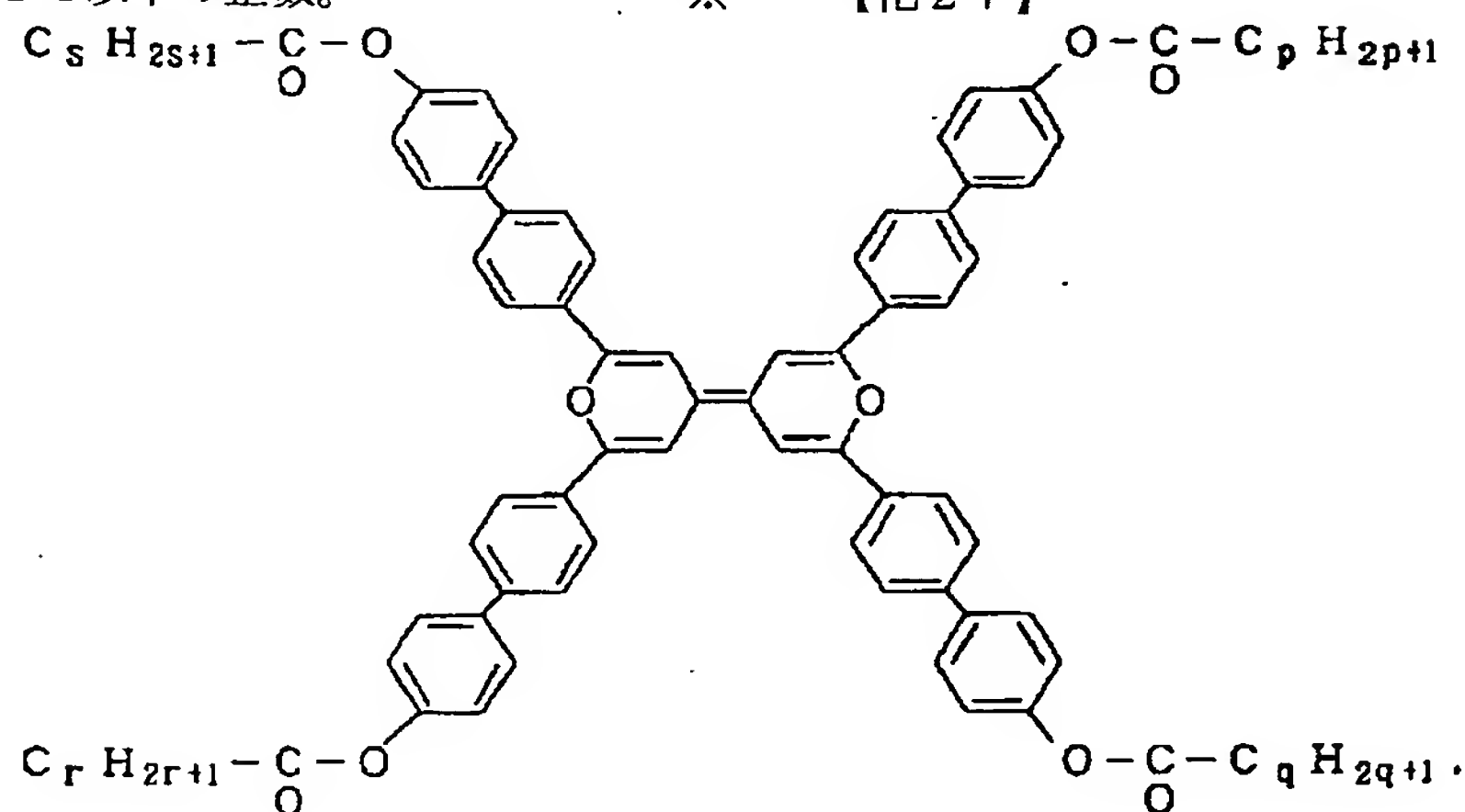


ただし p, q, r および s は、1 以上 18 以下の整数、  
より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。

※ 【0053】

※

【化27】

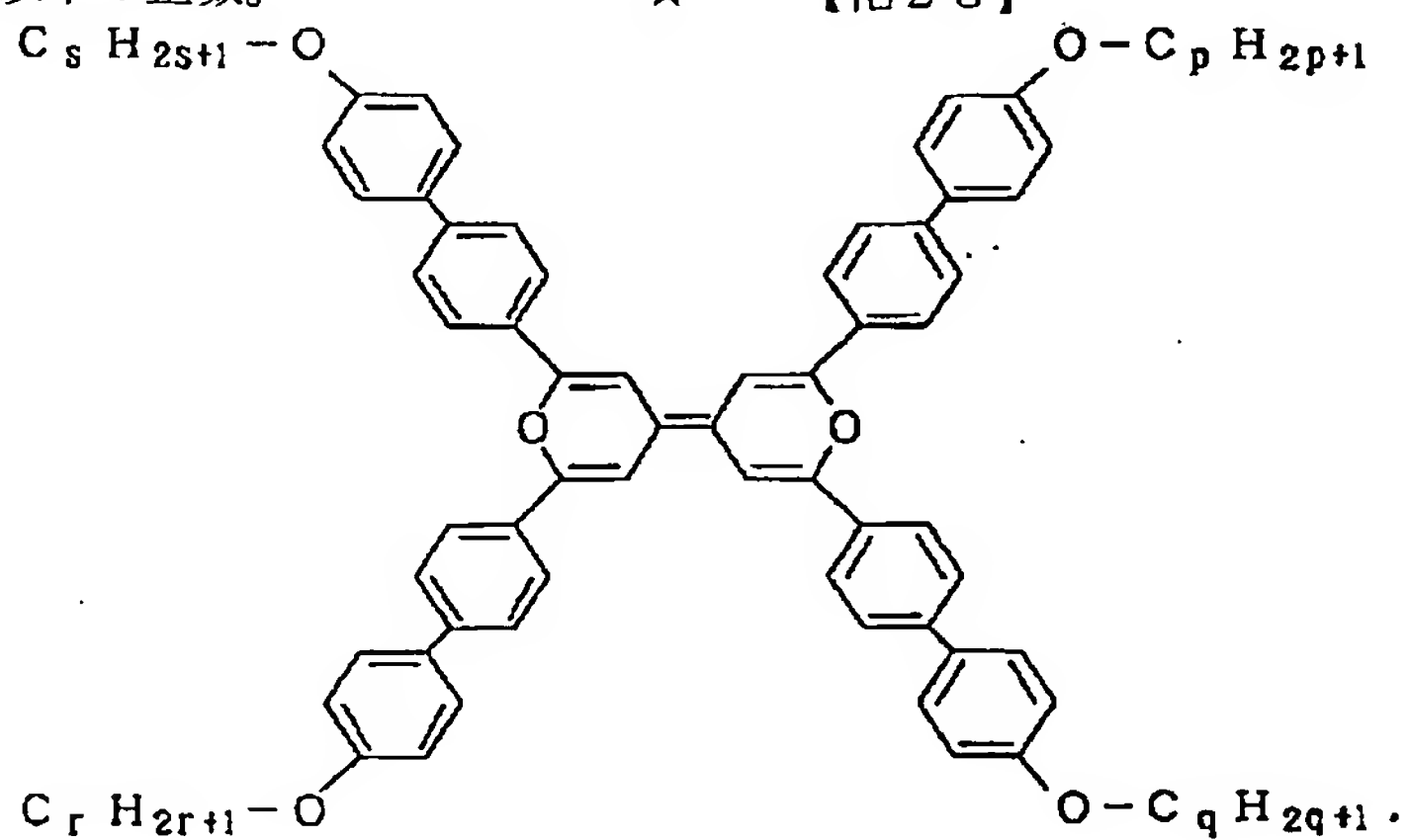


ただし p, q, r および s は、1 以上 18 以下の整数、  
より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。

★ 【0054】

★

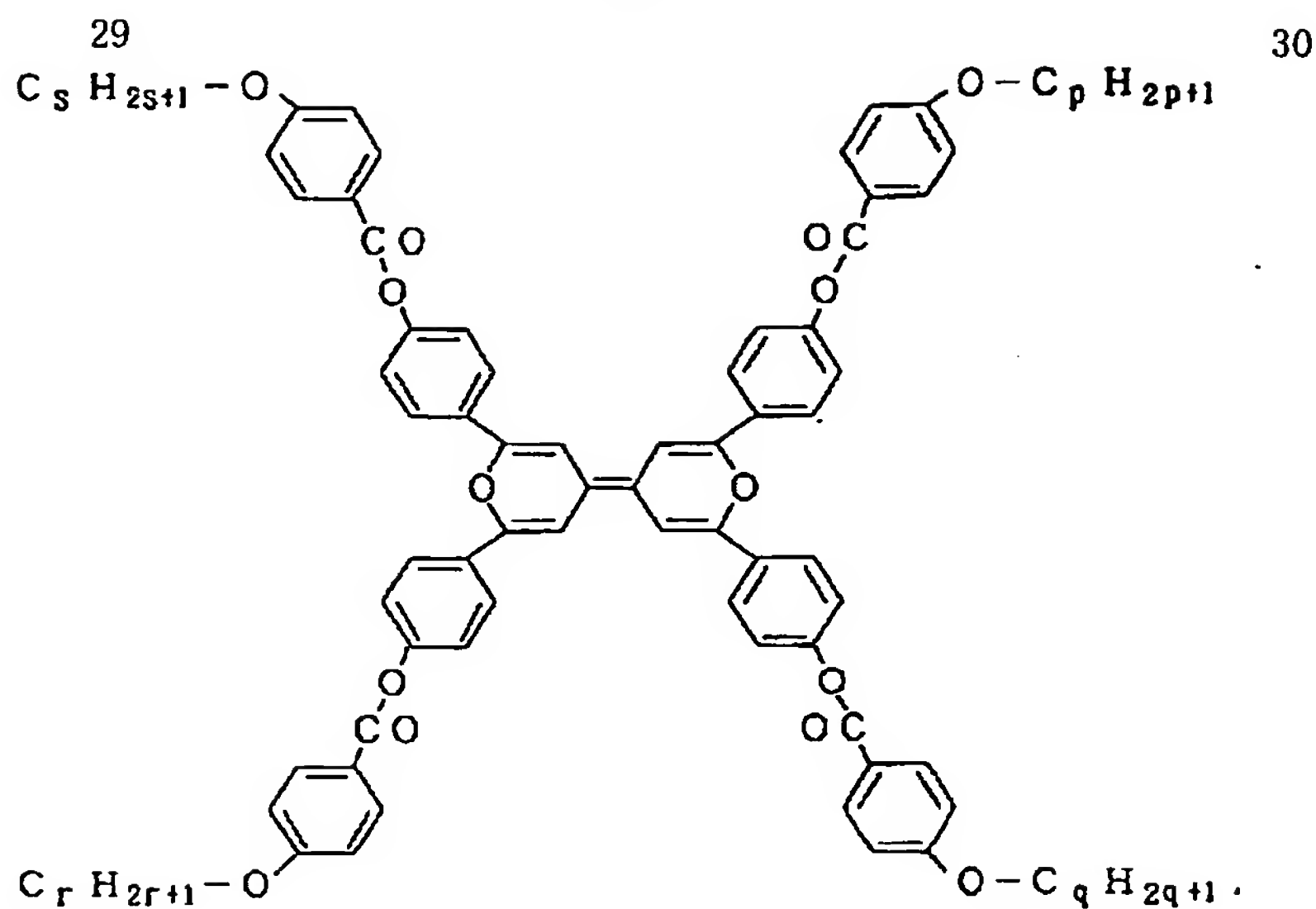
【化28】



ただし p, q, r および s は、1 以上 18 以下の整数、  
より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。

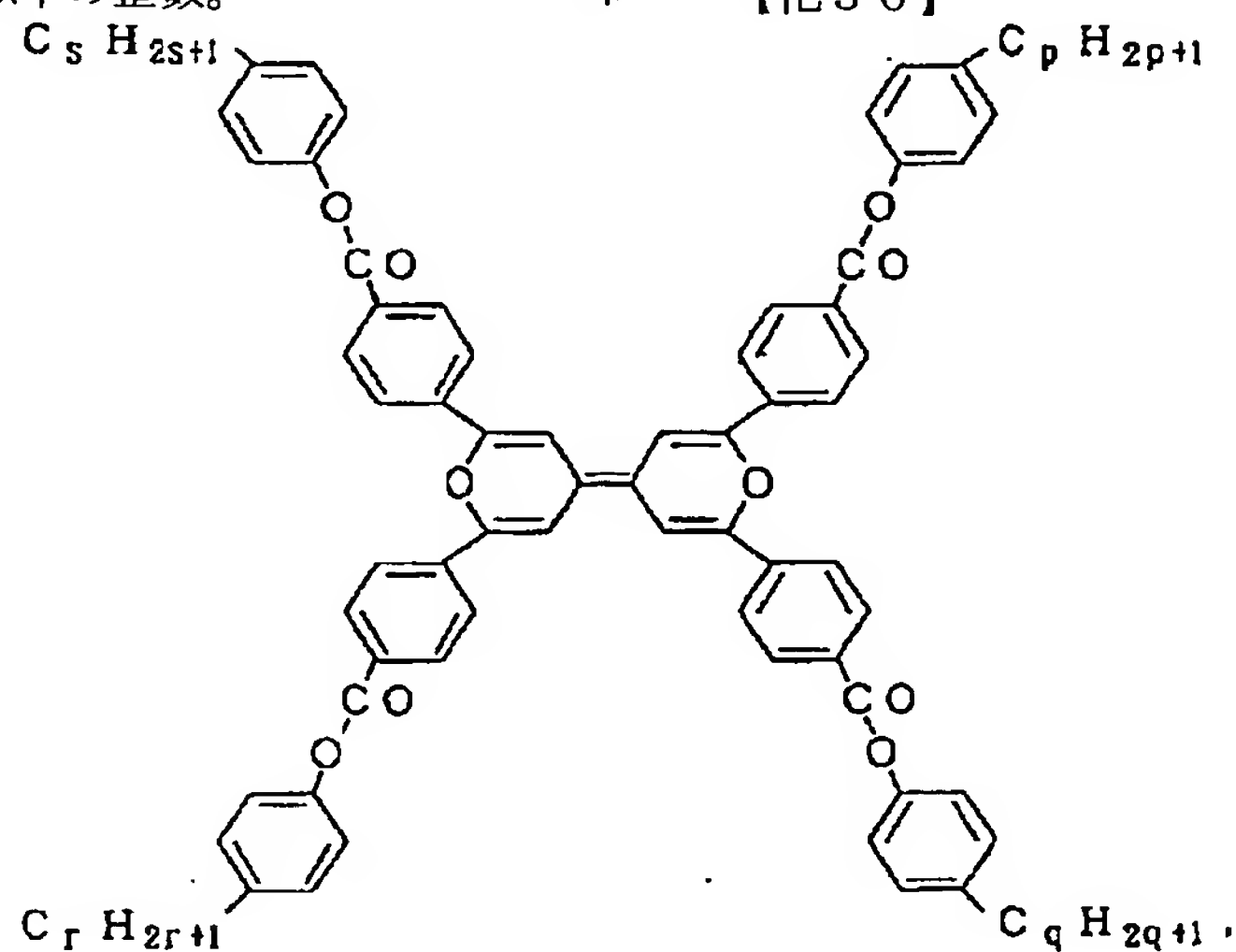
【0055】

【化29】



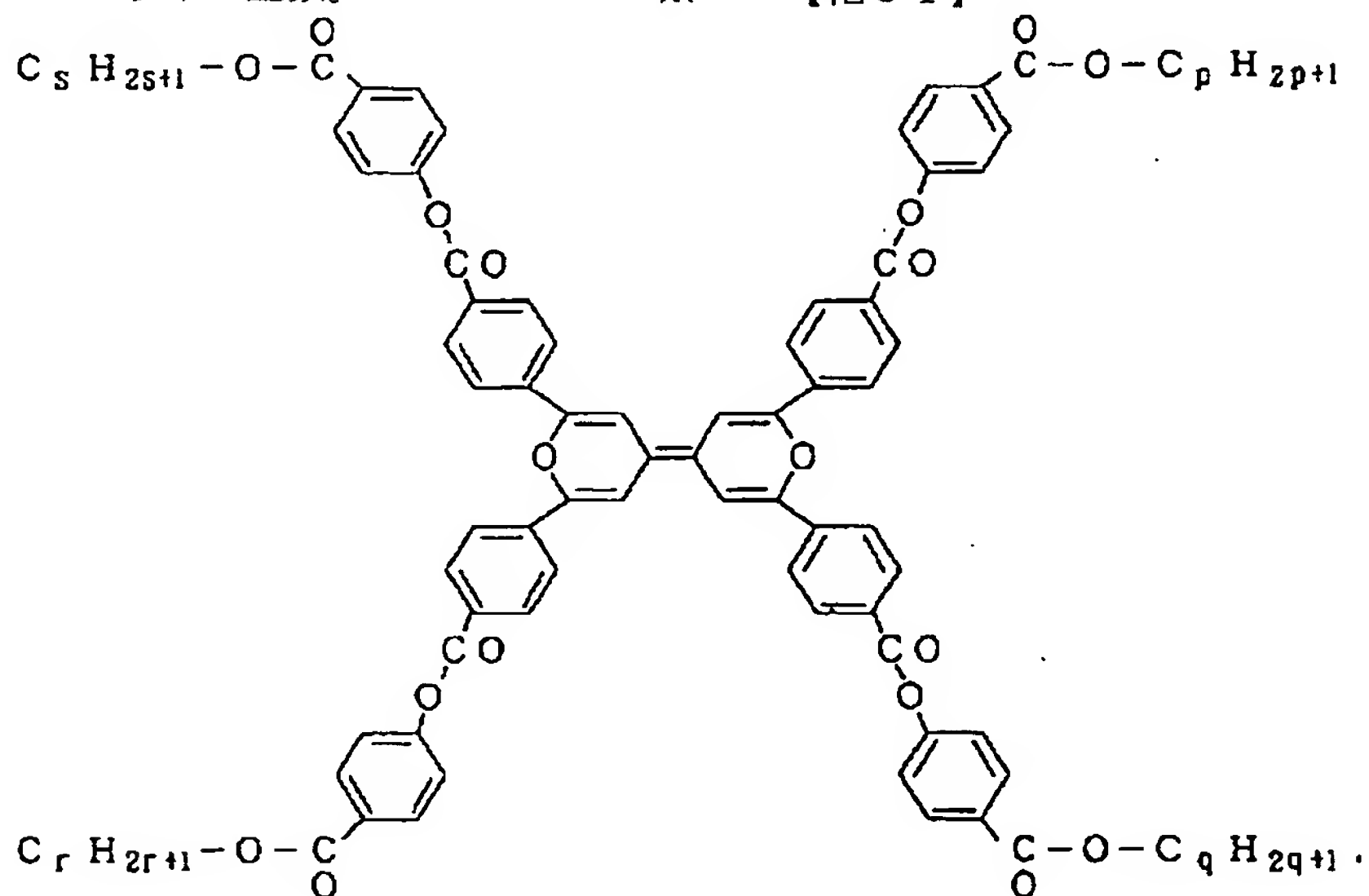
ただし  $p$ ,  $q$ ,  $r$  および  $s$  は、1 以上 18 以下の整数、  
より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。

\* 【0056】  
\* 【化30】



ただし  $p$ ,  $q$ ,  $r$  および  $s$  は、1 以上 18 以下の整数、  
より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。

※ 【0057】  
※ 【化31】





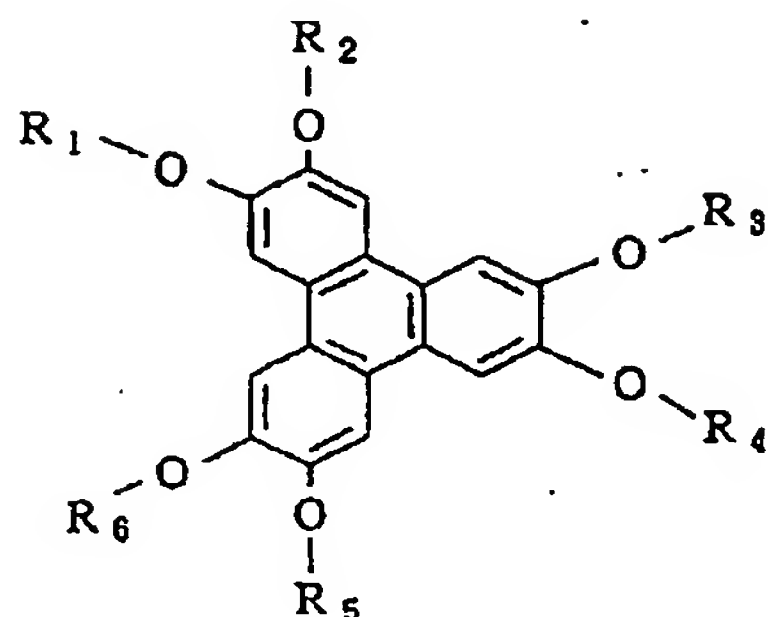
31

ただし p, q, r および s は、1 以上 1 8 以下の整数、  
より好ましくは 3 以上 1 4 以下の整数。

【0058】

【化32】

【構造式4】



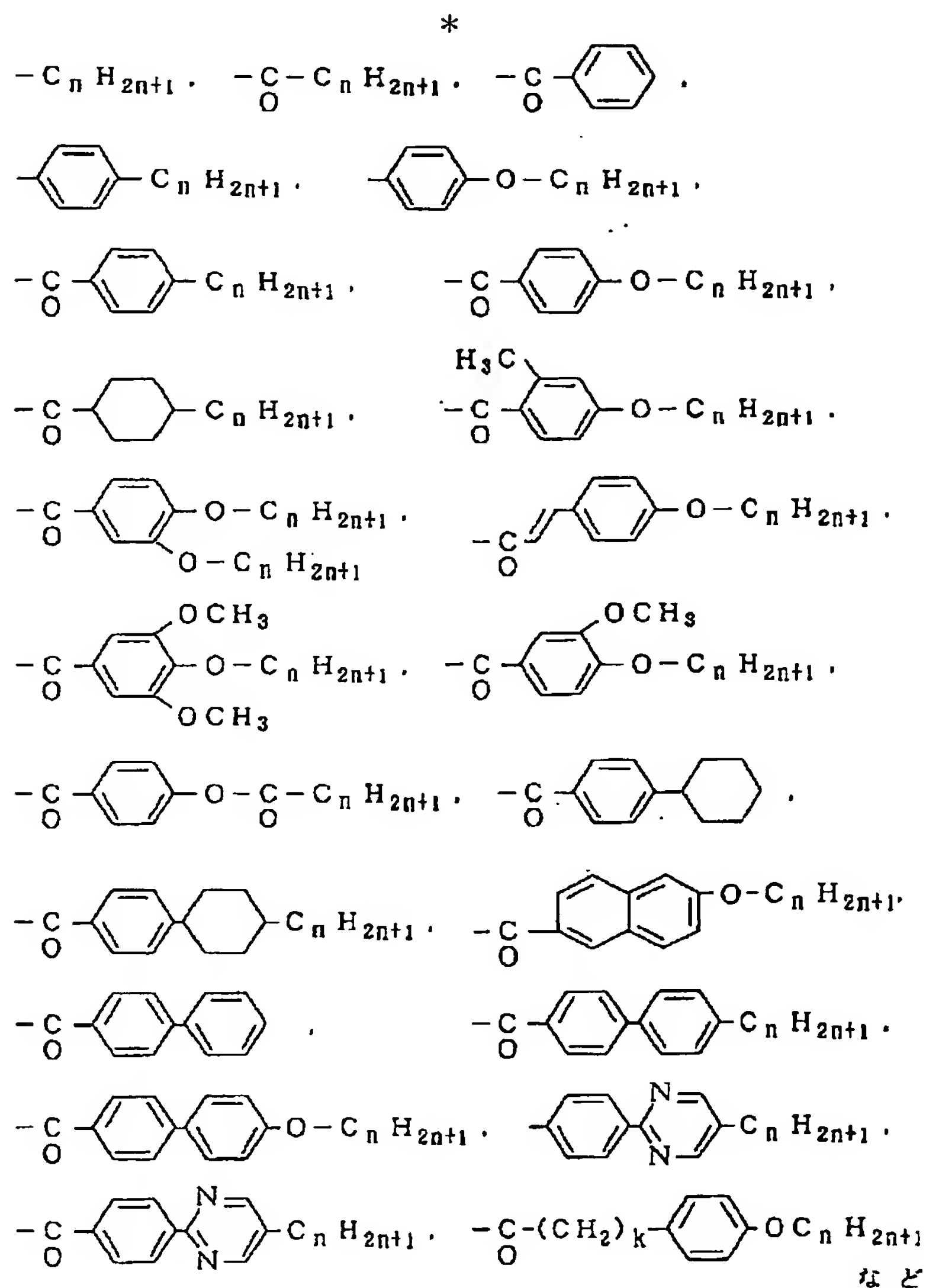
10

32

\* R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> は以下の群より選  
ばれる同一もしくは異なる、一官能性もしくは二官能性  
の置換基。一官能性の置換基としては、

【0059】

【化33】

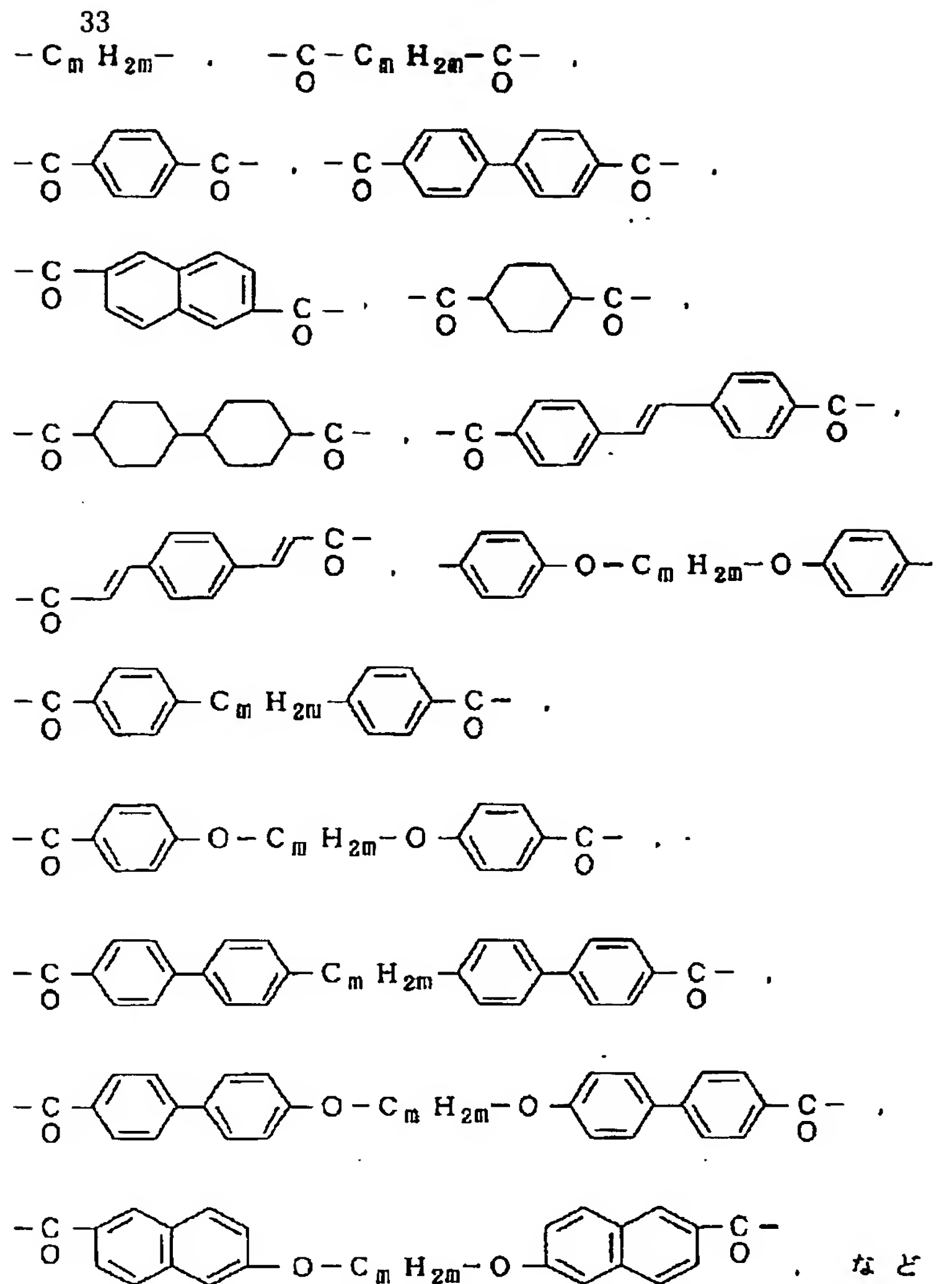


ただし、C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> は直鎖もしくは分岐のアルキル  
基で、nは1以上18以下の整数、より好ましくは3以  
上14以下の整数、kは1, 2もしくは3。二官能性の

置換基としては、

【0060】

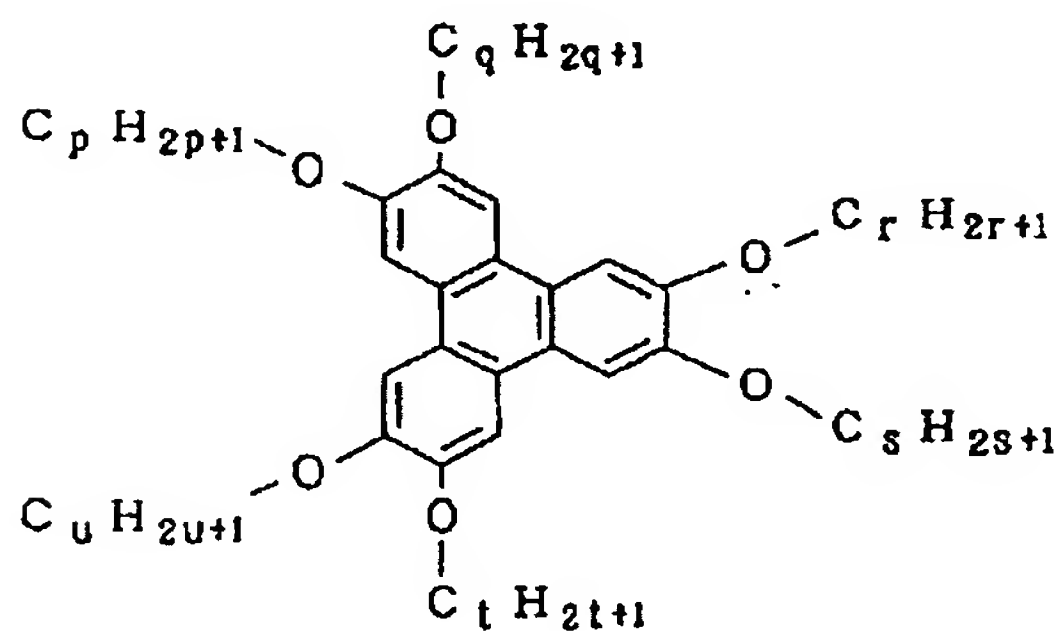
【化34】



ただし、 $\text{C}_m \text{H}_{2m}$  は直鎖もしくは分岐のアルキレン鎖 30 【化36】  
 で、 $m$ は2以上16以下の整数、より好ましくは4以上  
 12以下の整数。具体的な例としては、

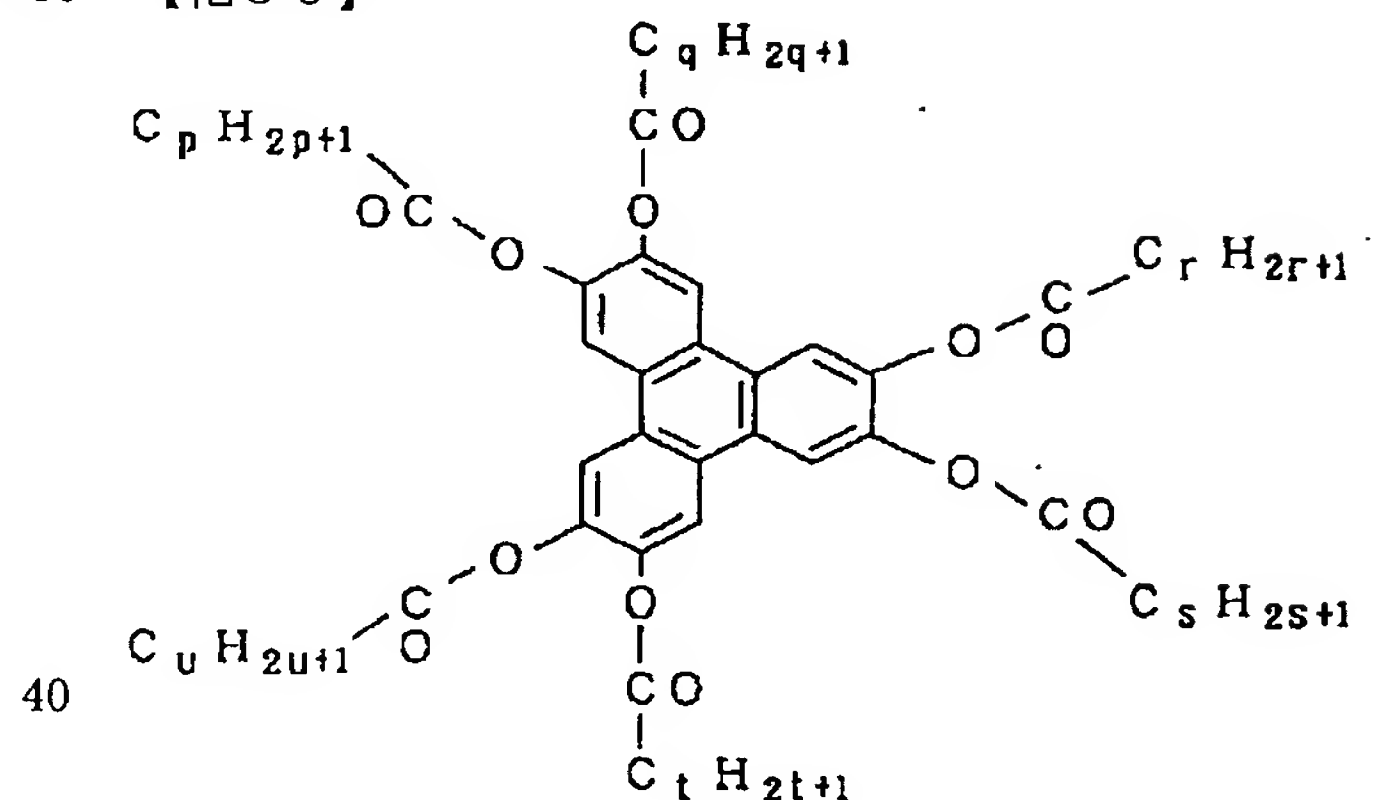
【0061】

【化35】



ただし、 $p, q, r, s, t$ および $u$ は、1以上18以  
 下の整数、より好ましくは3以上14以下の整数。

【0062】

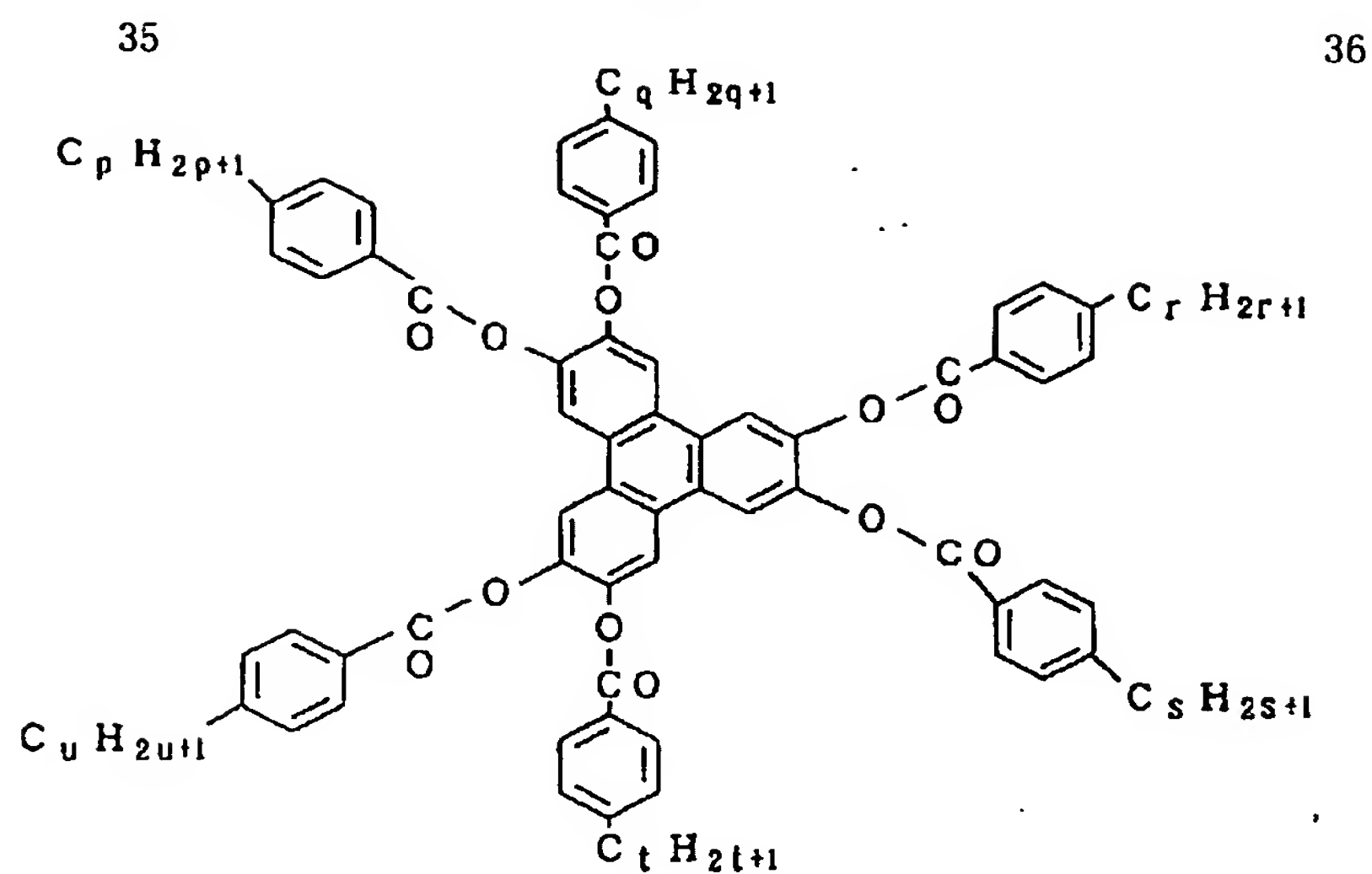


ただし、 $p, q, r, s, t$ および $u$ は、1以上18以  
 下の整数、より好ましくは3以上14以下の整数。

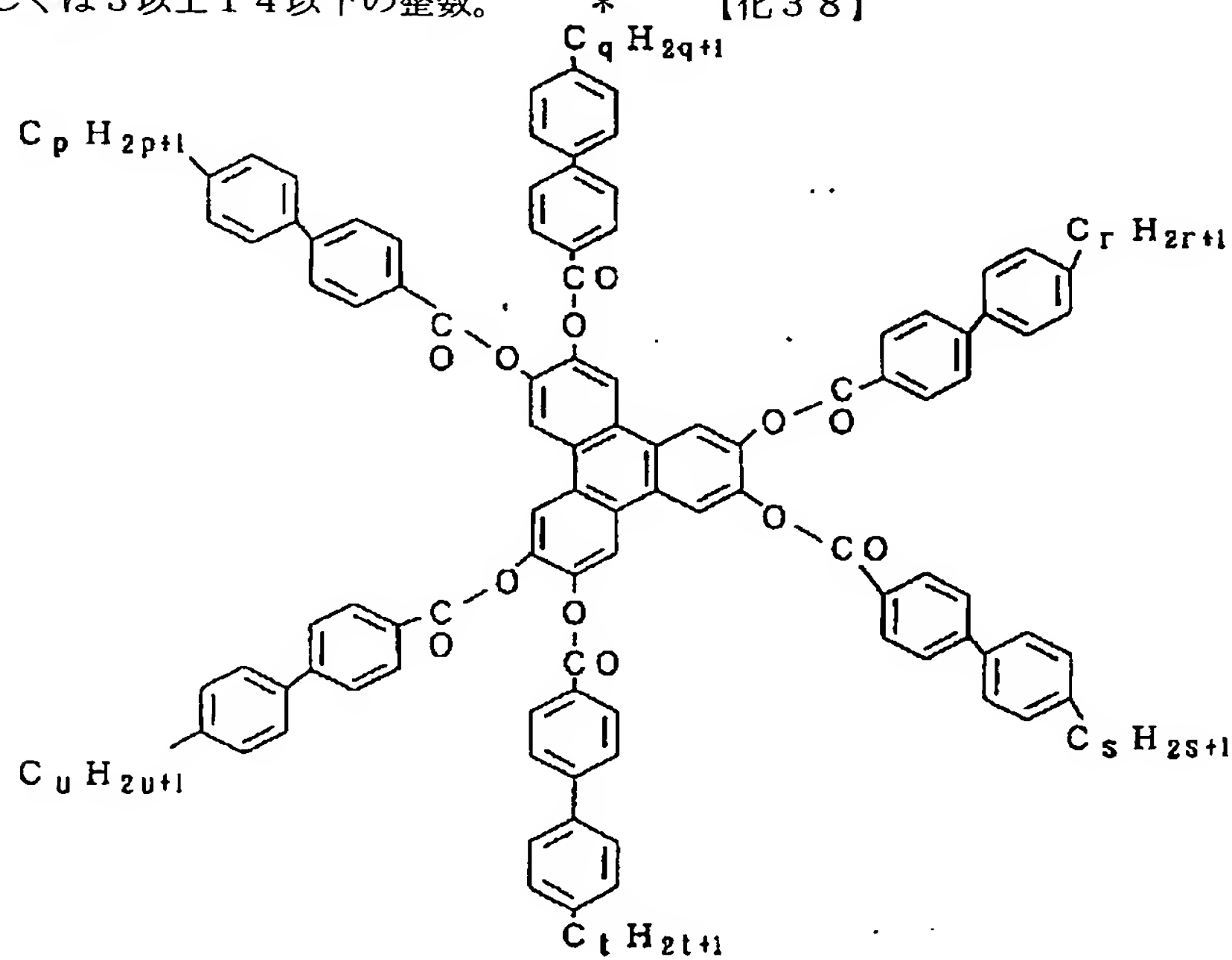
【0063】

【化37】

(18)

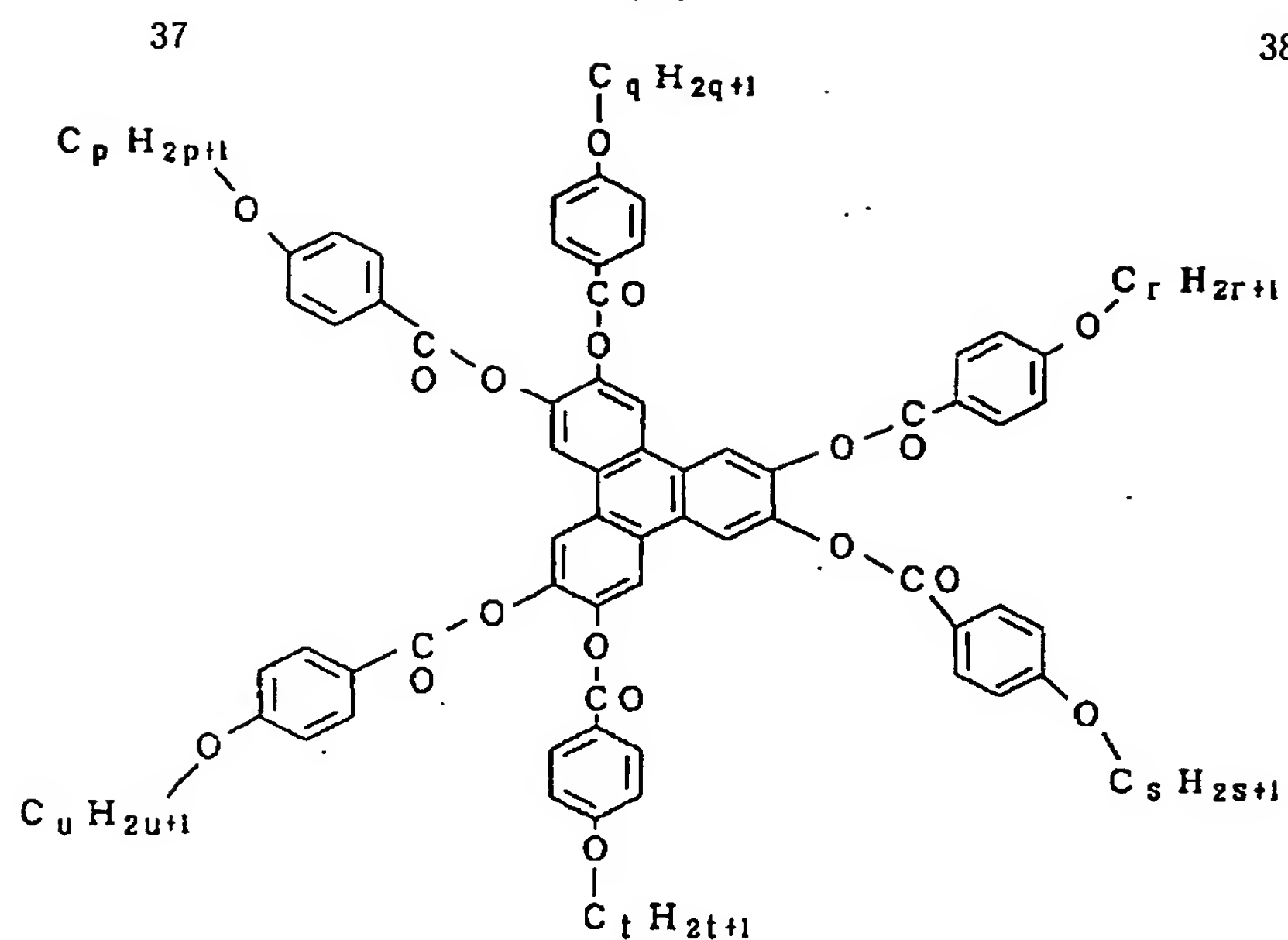


ただし、 $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$  および  $u$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 \* 【0064】  
\* 【化38】

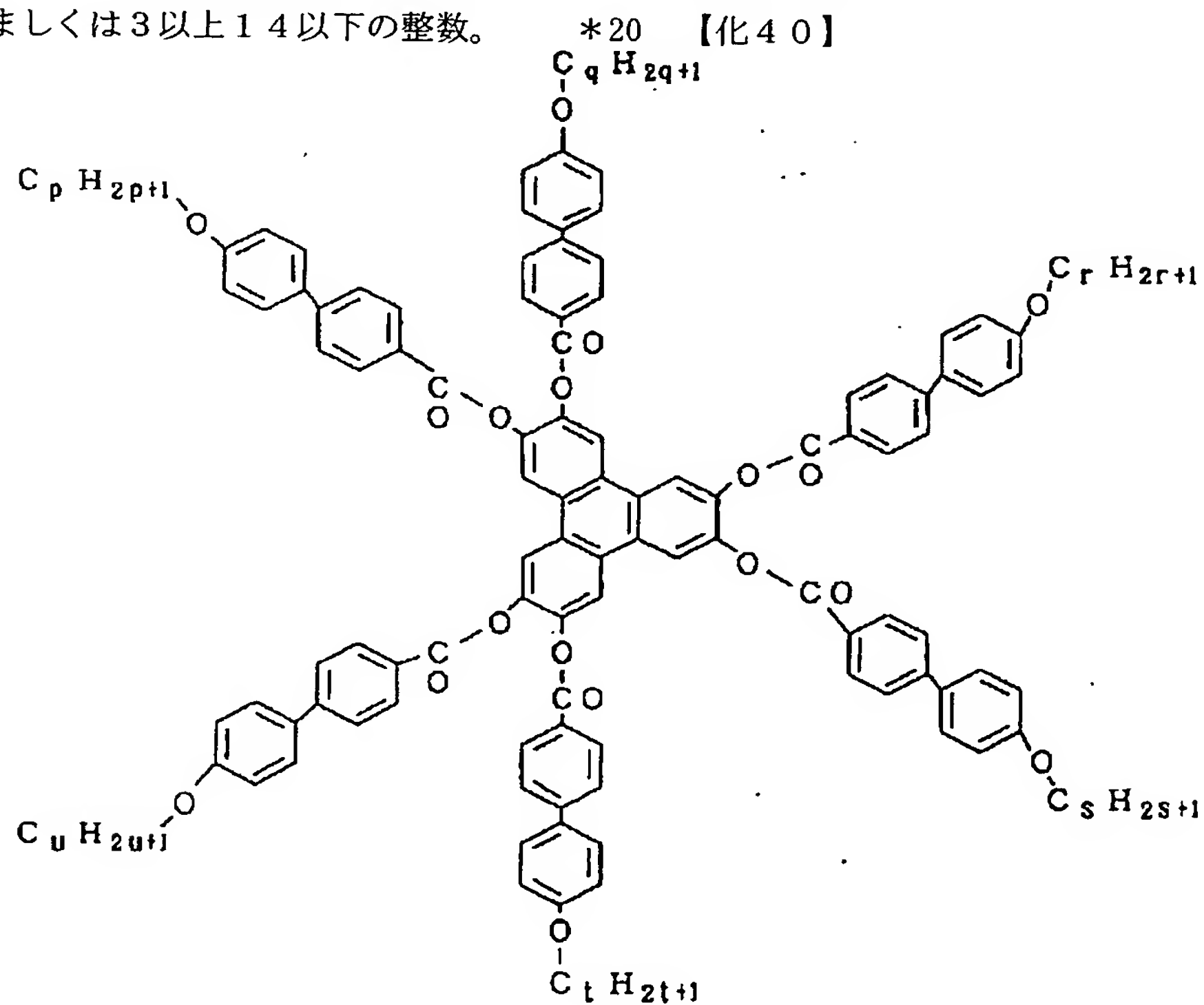


ただし、 $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$  および  $u$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。

【0065】  
【化39】



ただし、 $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$  および  $u$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 \* 【0066】



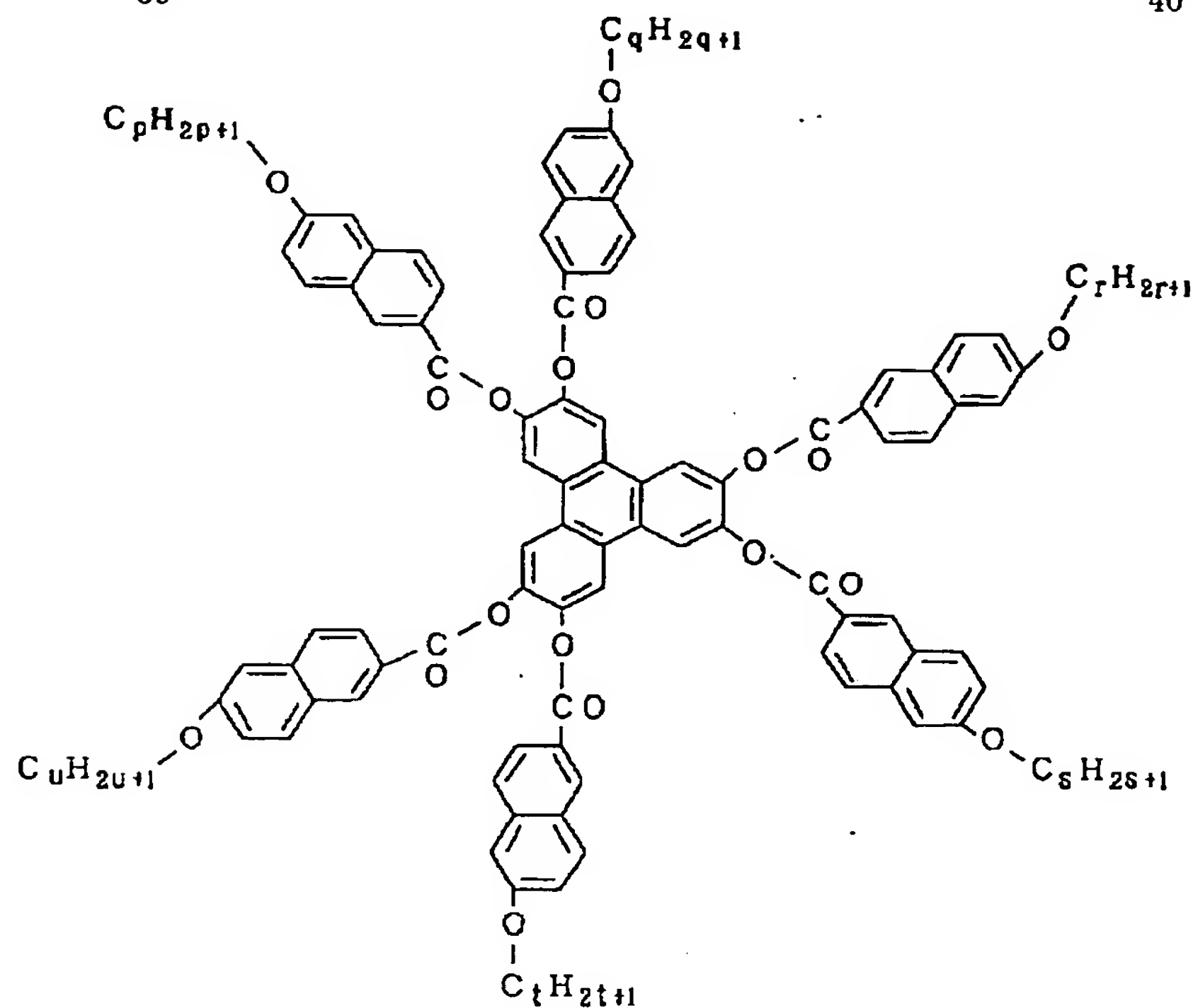
ただし、 $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$  および  $u$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 【0067】  
【化41】



(20)

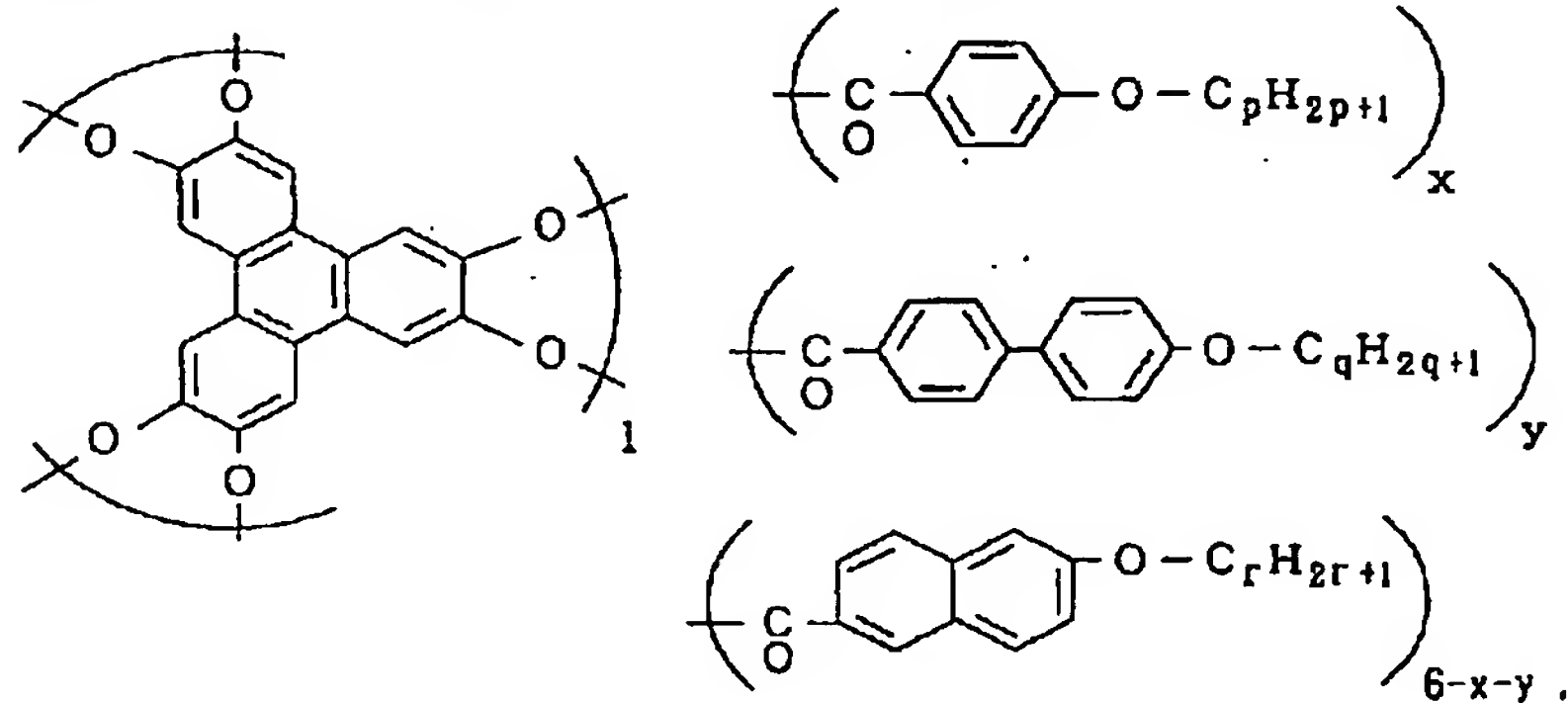
39

40



ただし、 $p, q, r, s, t$  および  $u$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。

\* 【0068】  
\* 【化42】



で表される組成物。カッコ横の数字はモル組成比を表す。

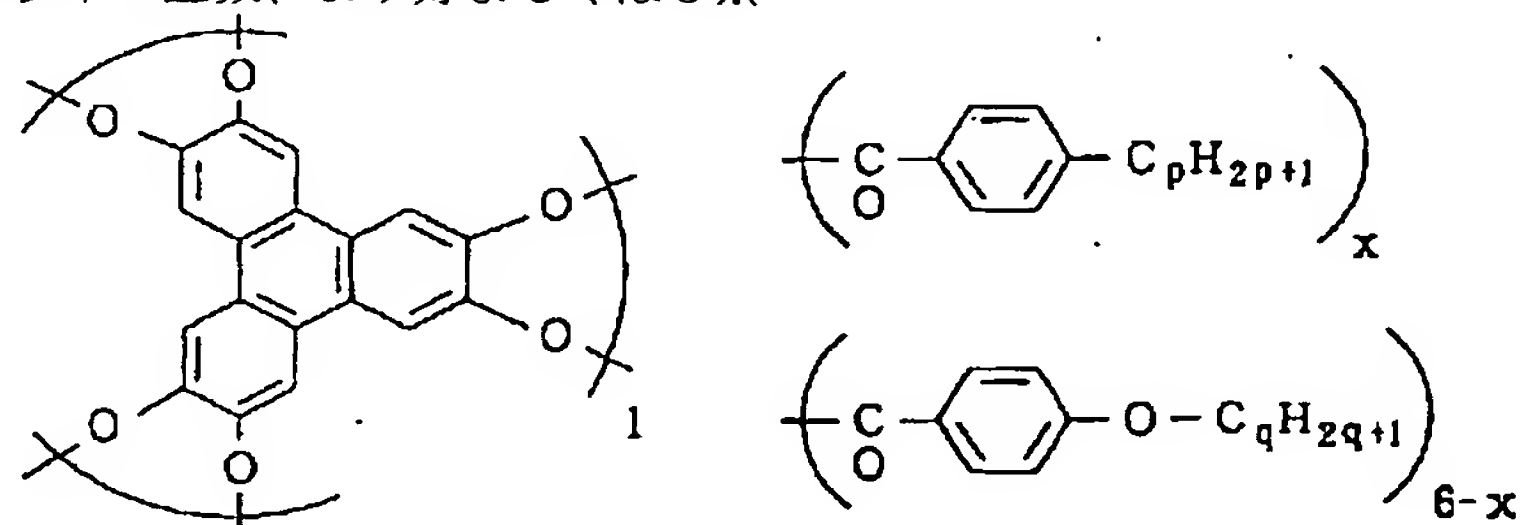
$0 \leq x \leq 6, 0 \leq y \leq 6$ 。

$p, q, r$  は 1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 ※

※ 以上 14 以下の整数。

【0069】

【化43】



で表される組成物。カッコ横の数字はモル組成比を表す。

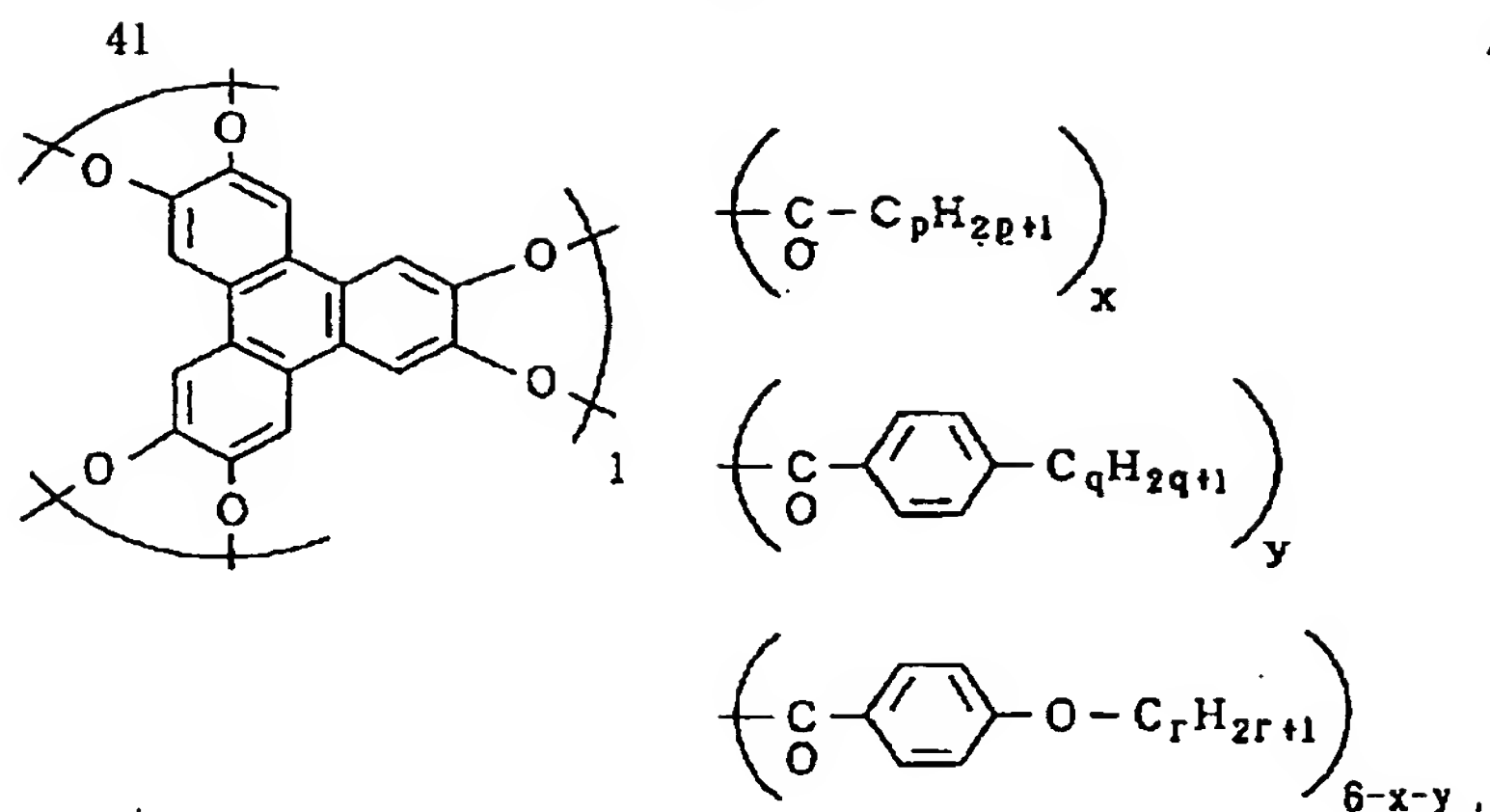
$0 \leq x \leq 6$ 。

$p, q$  は 1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上

14 以下の整数。

【0070】

【化44】



で表される組成物。カッコ横の数字はモル組成比を表す。

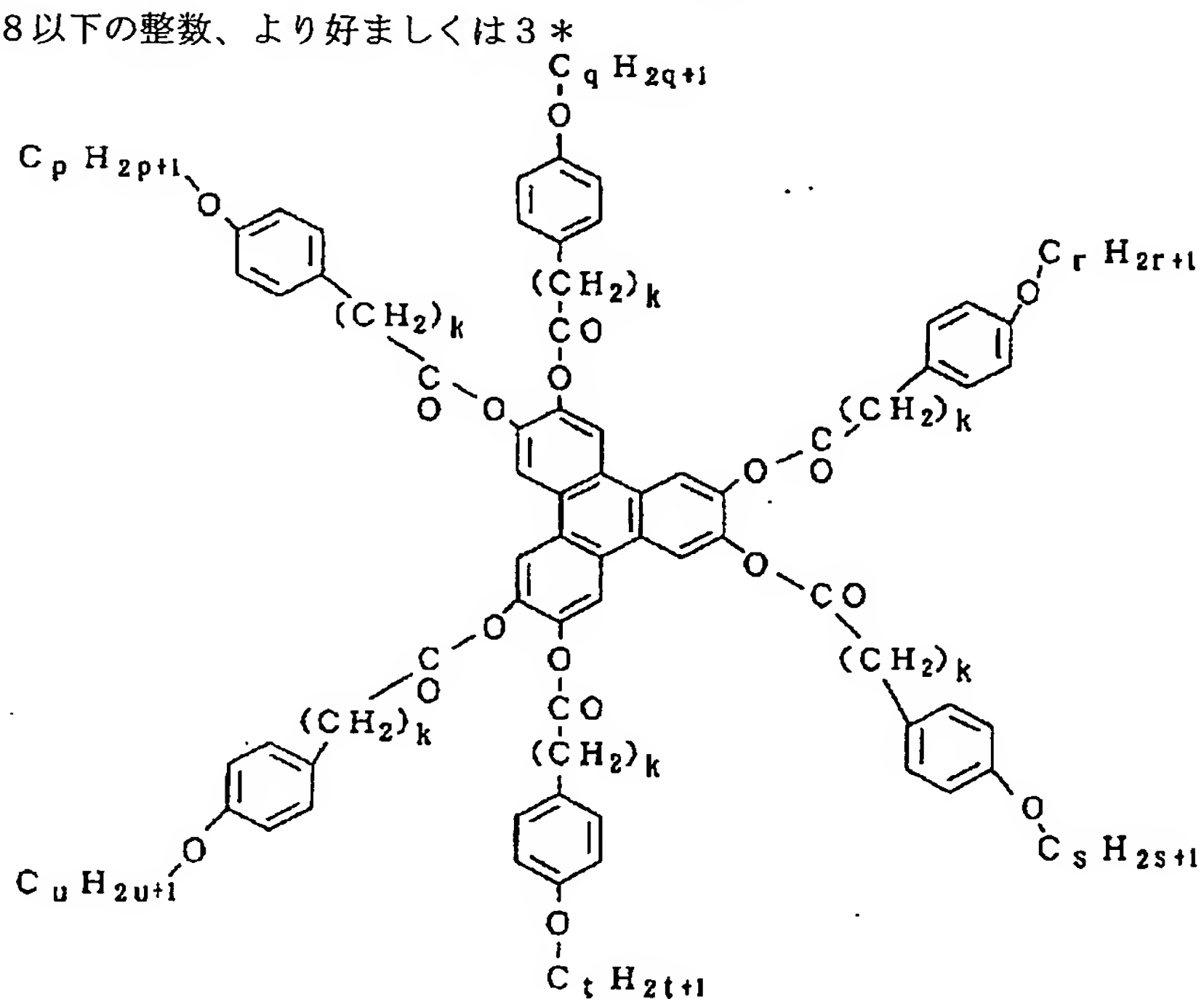
$0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 。

$p$ 、 $q$ 、 $r$  は 1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 \*

\* 以上 1 4 以下の整数。

【0 0 7 1】

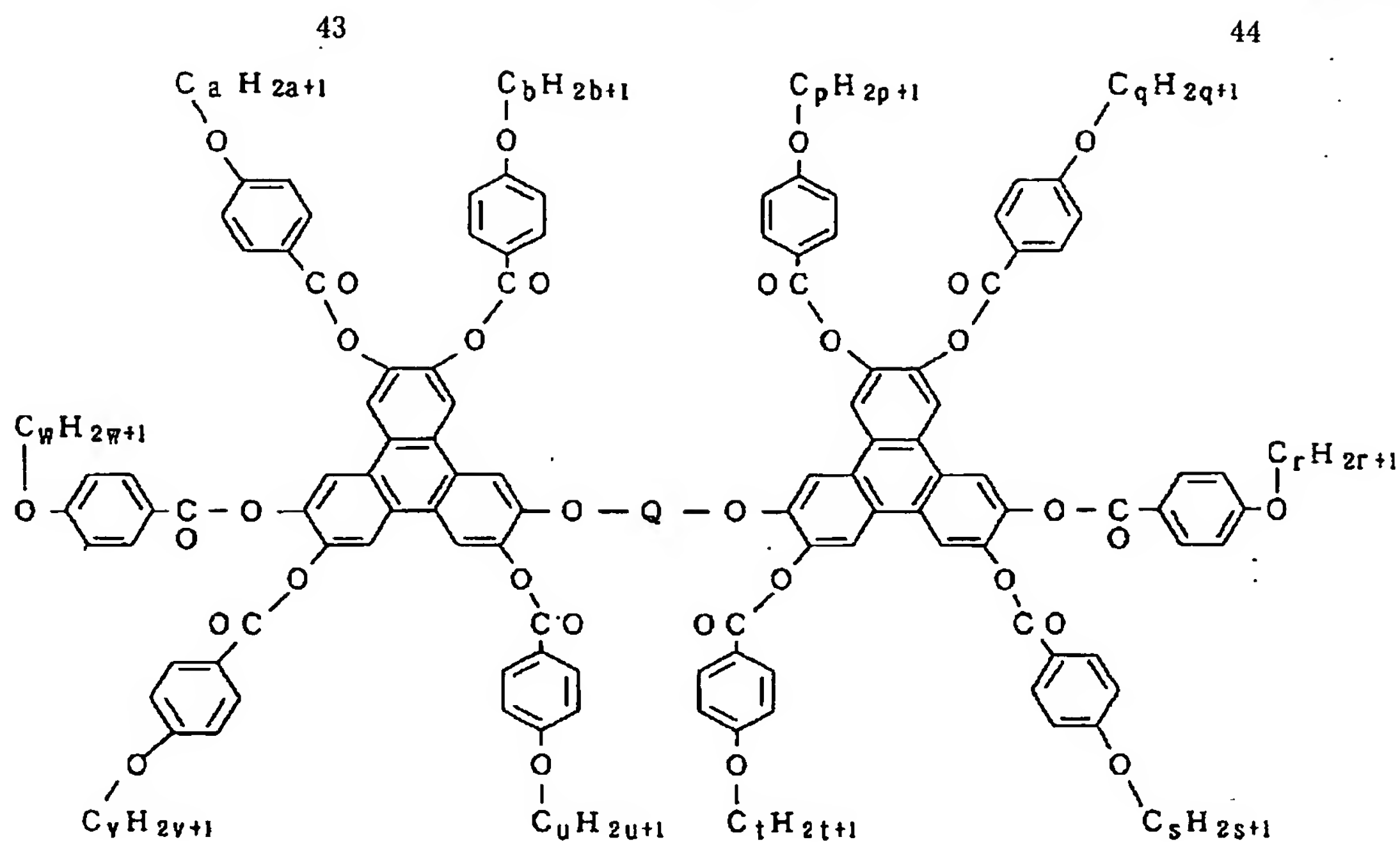
【化 4 5】



ただし、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ 、 $v$  および  $w$  は、3 以上 18 以下の整数、より好ましくは 5 以上 14 以下の整数。 $k$  は 1、2 もしくは 3。

【0 0 7 2】

【化 4 6】

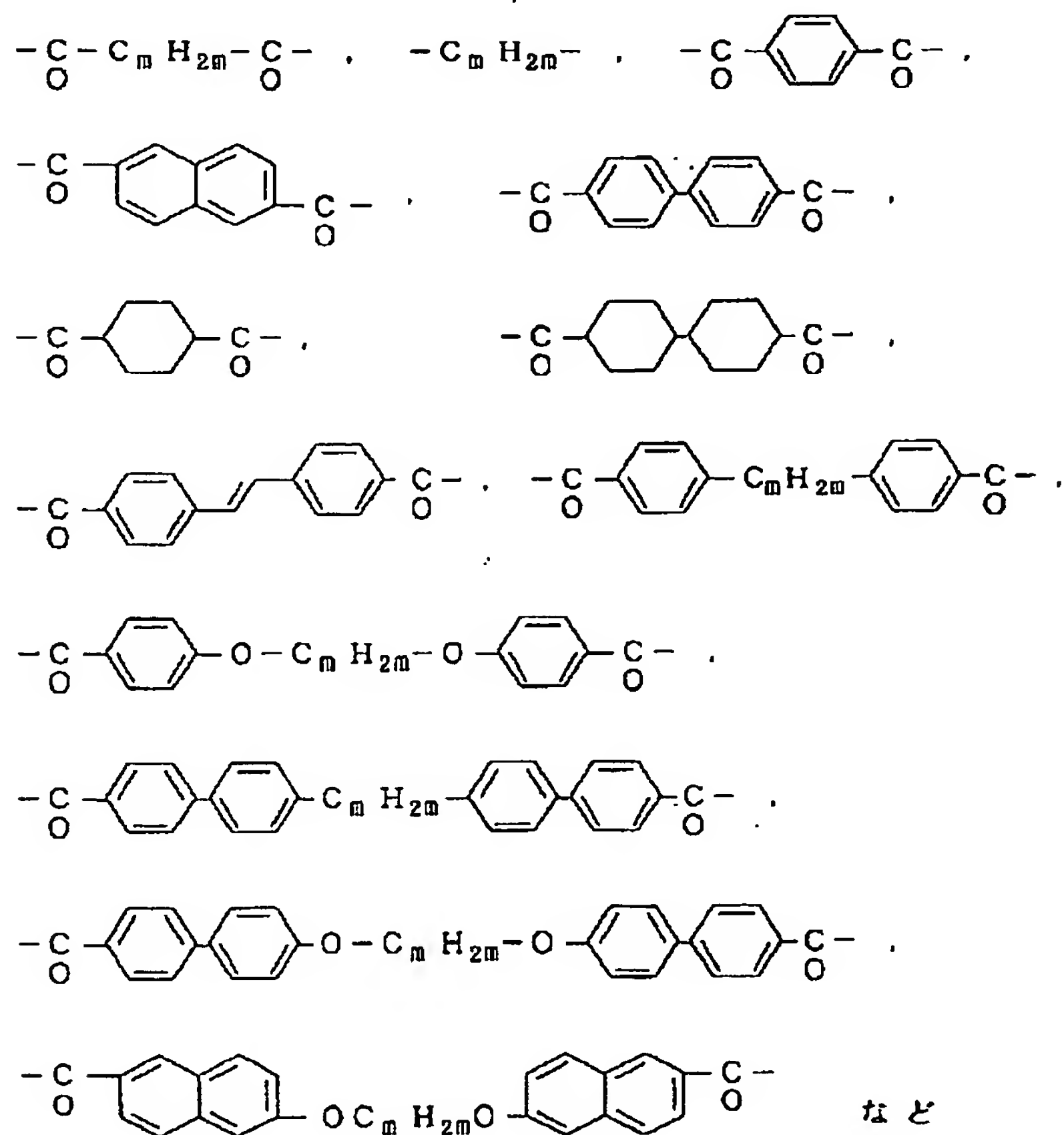


ただし、p, q, r, s, t, u, v, w, a および b \* 【0073】

は、1以上18以下の整数、より好ましくは3以上14 20 【化47】

以下の整数。Qは、

\*

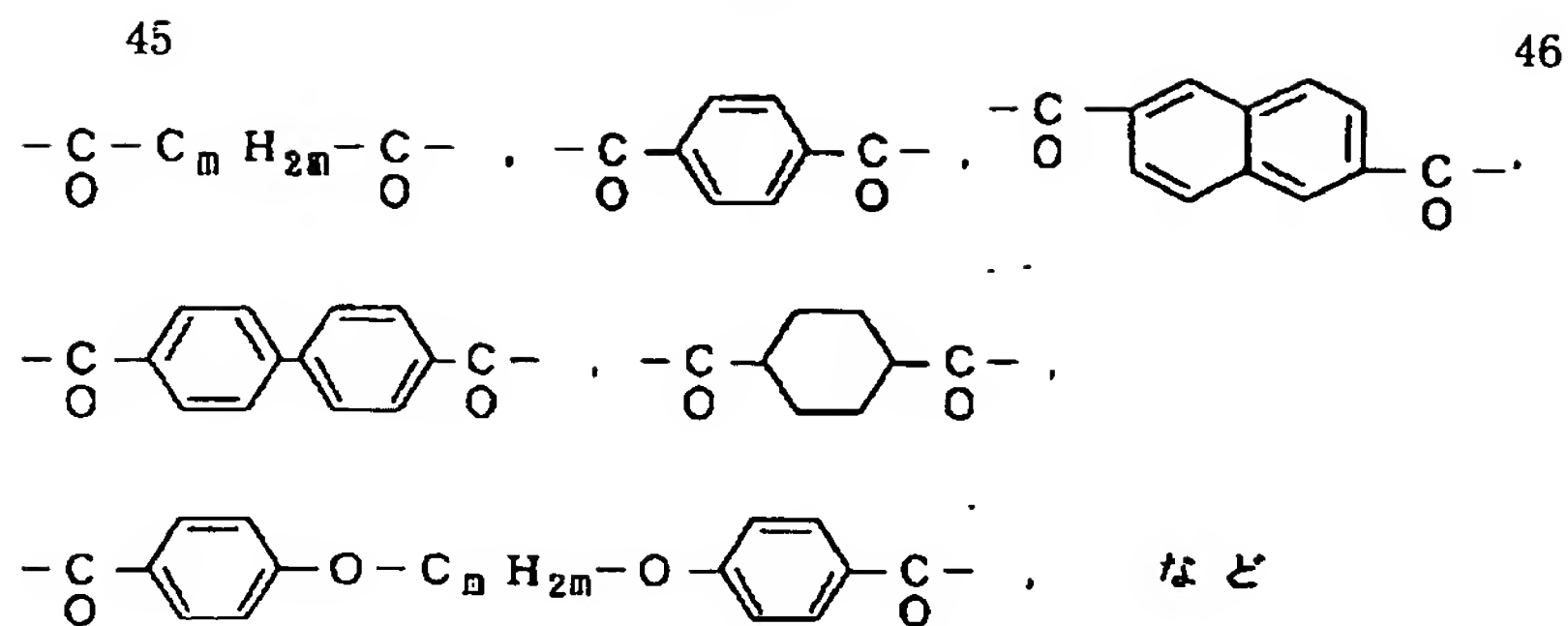


ただし、mは2以上16以下の整数。より好ましくはQ

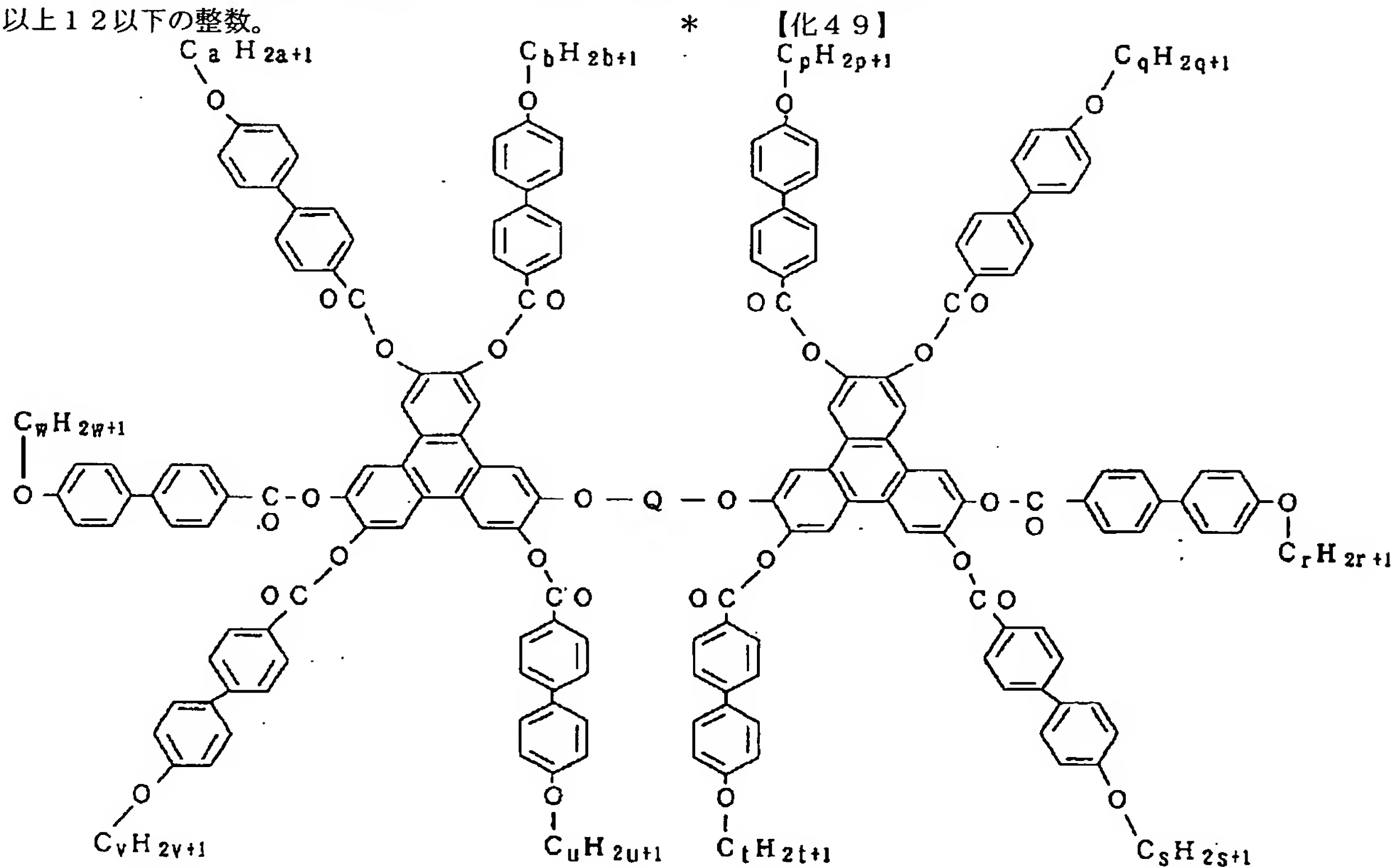
は、

【0074】

【化48】



ただし、 $m$ は2以上18以下の整数、さらに好ましくは 10\* 【0075】  
4以上12以下の整数。



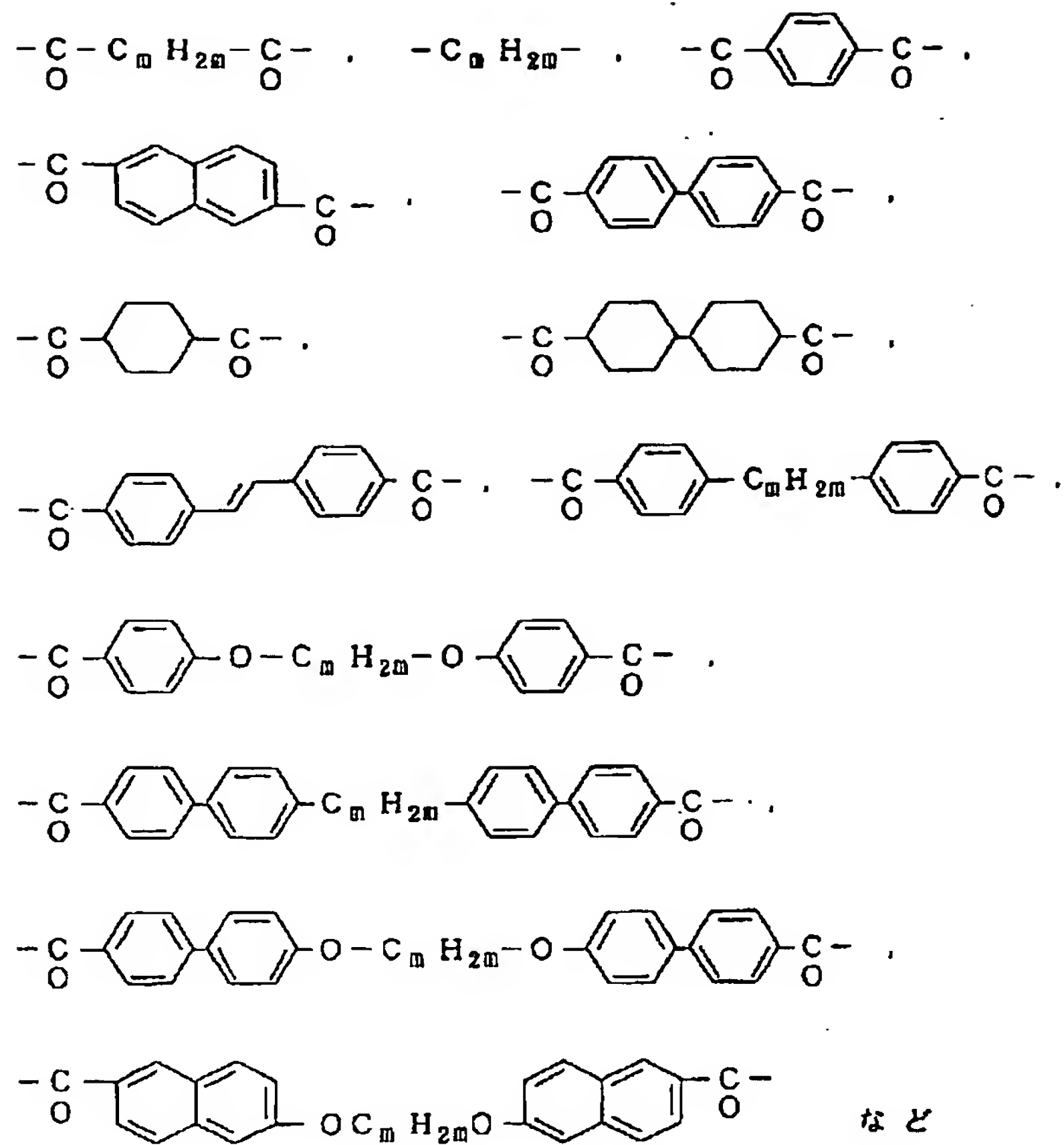
ただし、 $p, q, r, s, t, u, v, w, a$ および $b$   
は、1以上18以下の整数、より好ましくは3以上14  
以下の整数。 $Q$ は、

【0076】  
【化50】

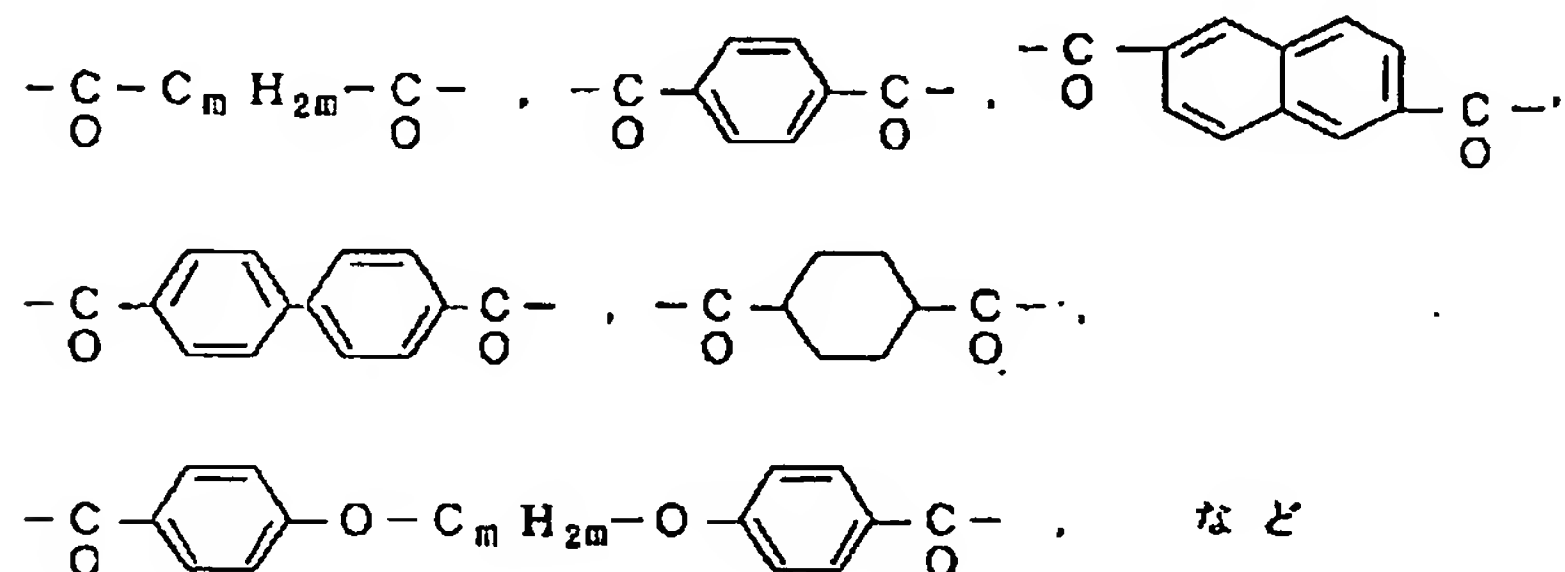


47

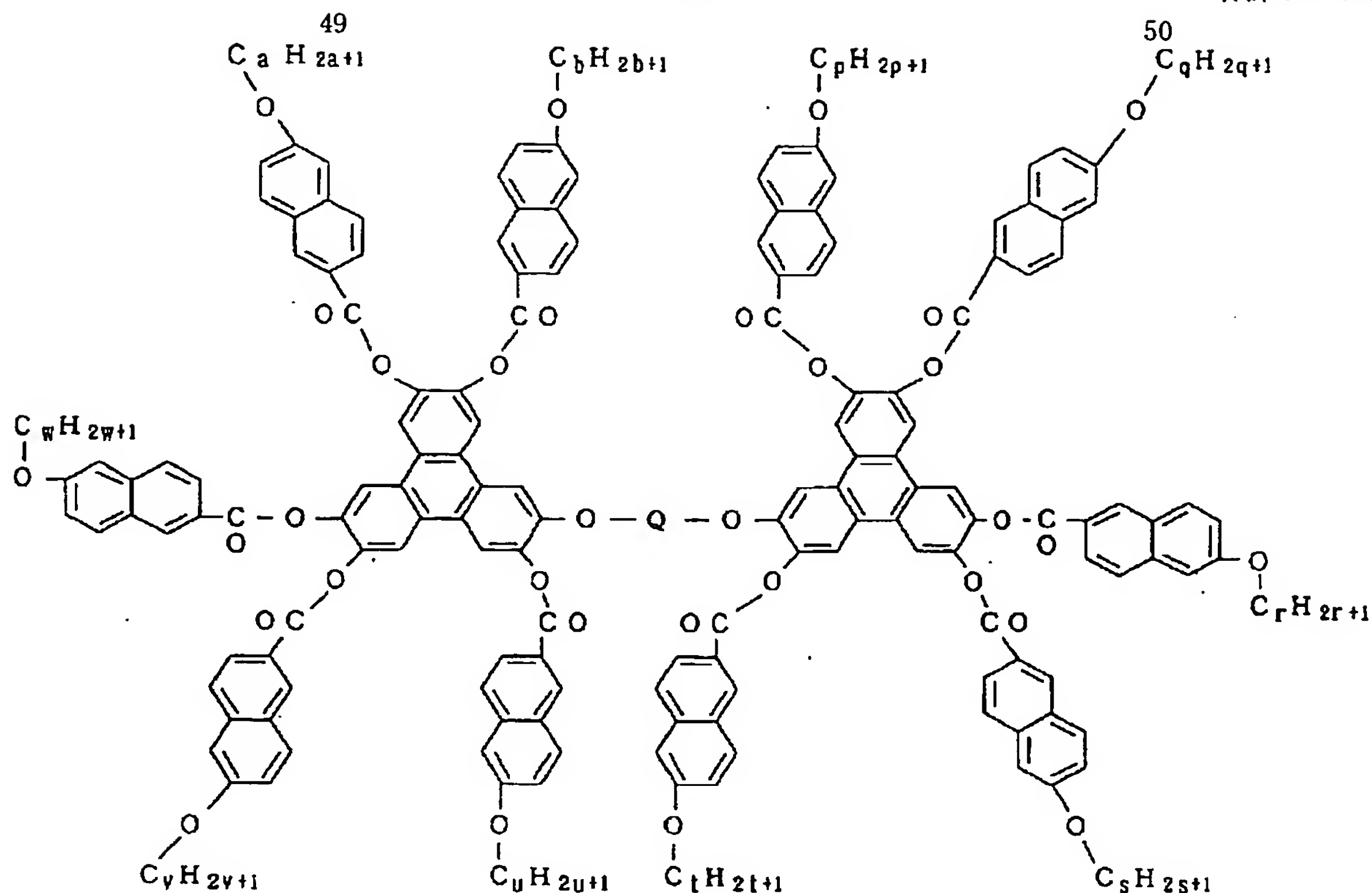
48



ただし、mは2以上16以下の整数。より好ましくはQ \* 【0077】  
 は、 \* 【化51】

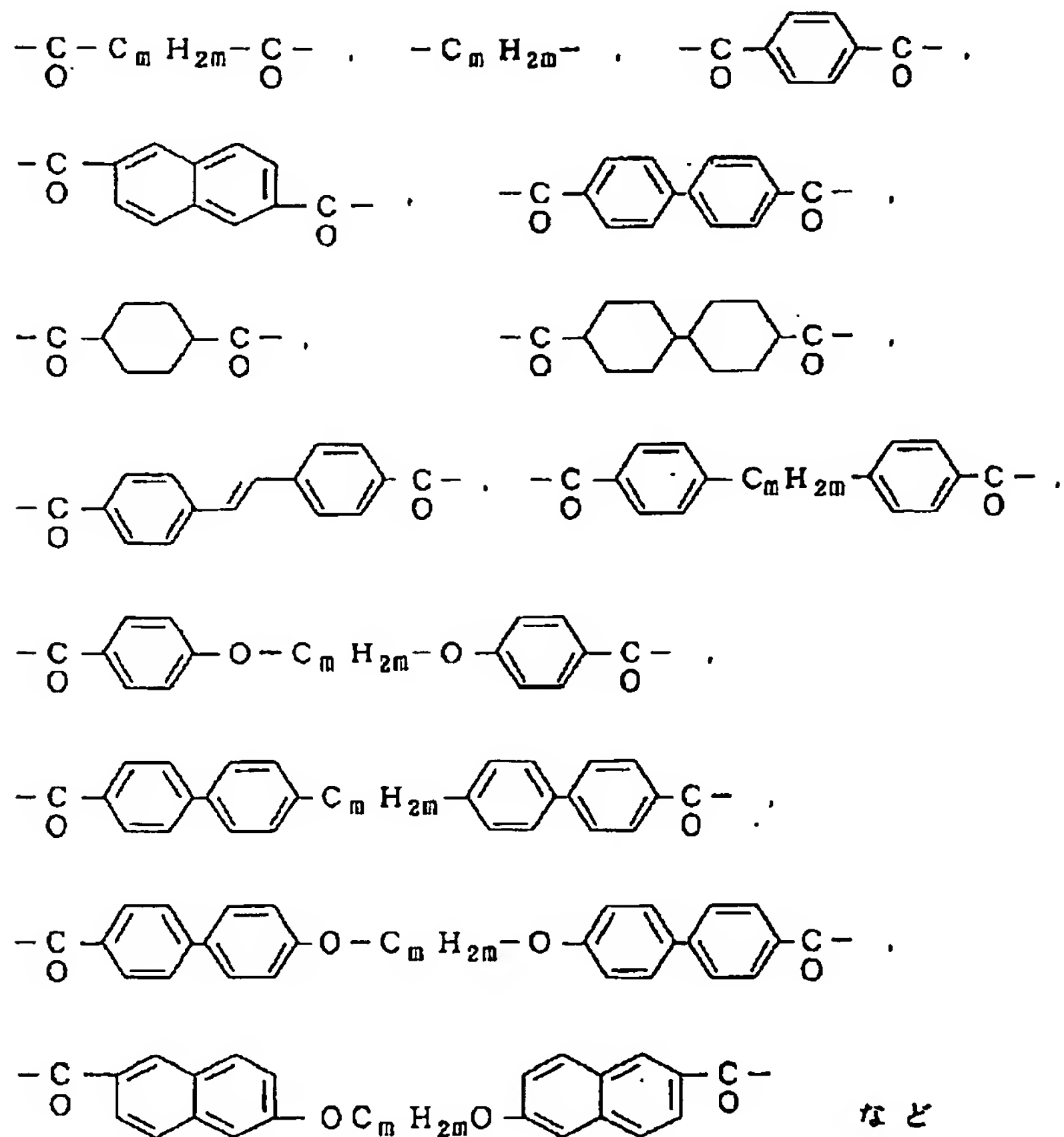


ただし、mは2以上16以下の整数、さらに好ましくは \* 【0078】  
 4以上12以下の整数。 \* 【化52】



ただし、 $p, q, r, s, t, u, v, w, a$  および  $b$  は、1以上18以下の整数、より好ましくは3以上14以下の整数。 $Q$ は、

\*



\* 【0079】

【化53】

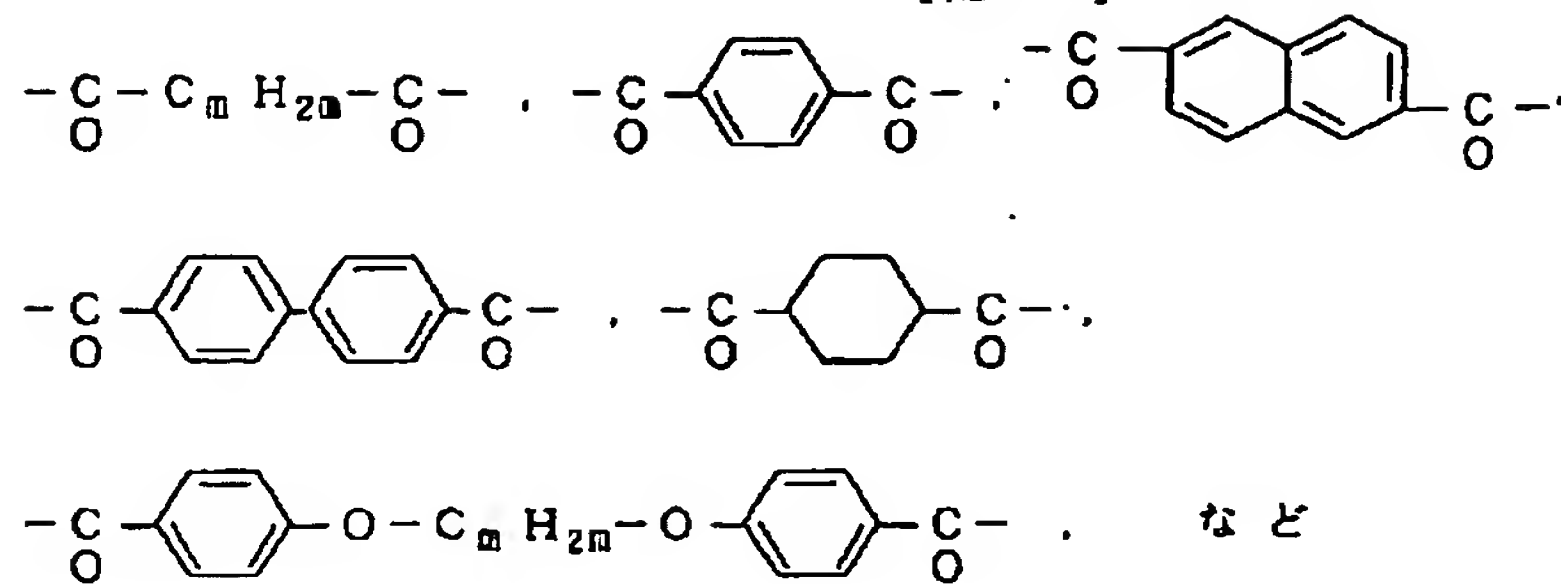
51

52

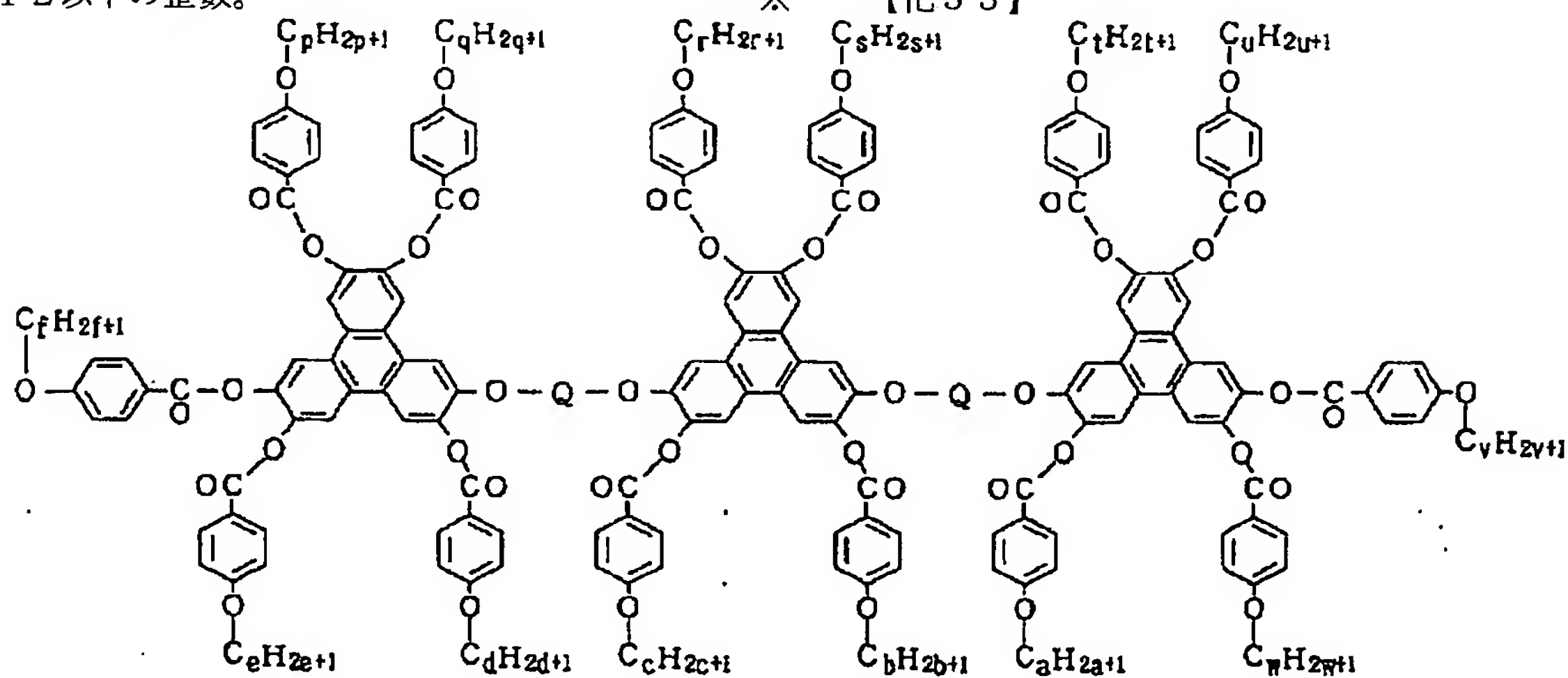
ただし、 $m$ は2以上16以下の整数。より好ましくはQ \* 【0080】

は、

\* 【化54】



ただし、 $m$ は2以上16以下の整数、さらに好ましくは \* 【0081】  
4以上12以下の整数。 \* 【化55】



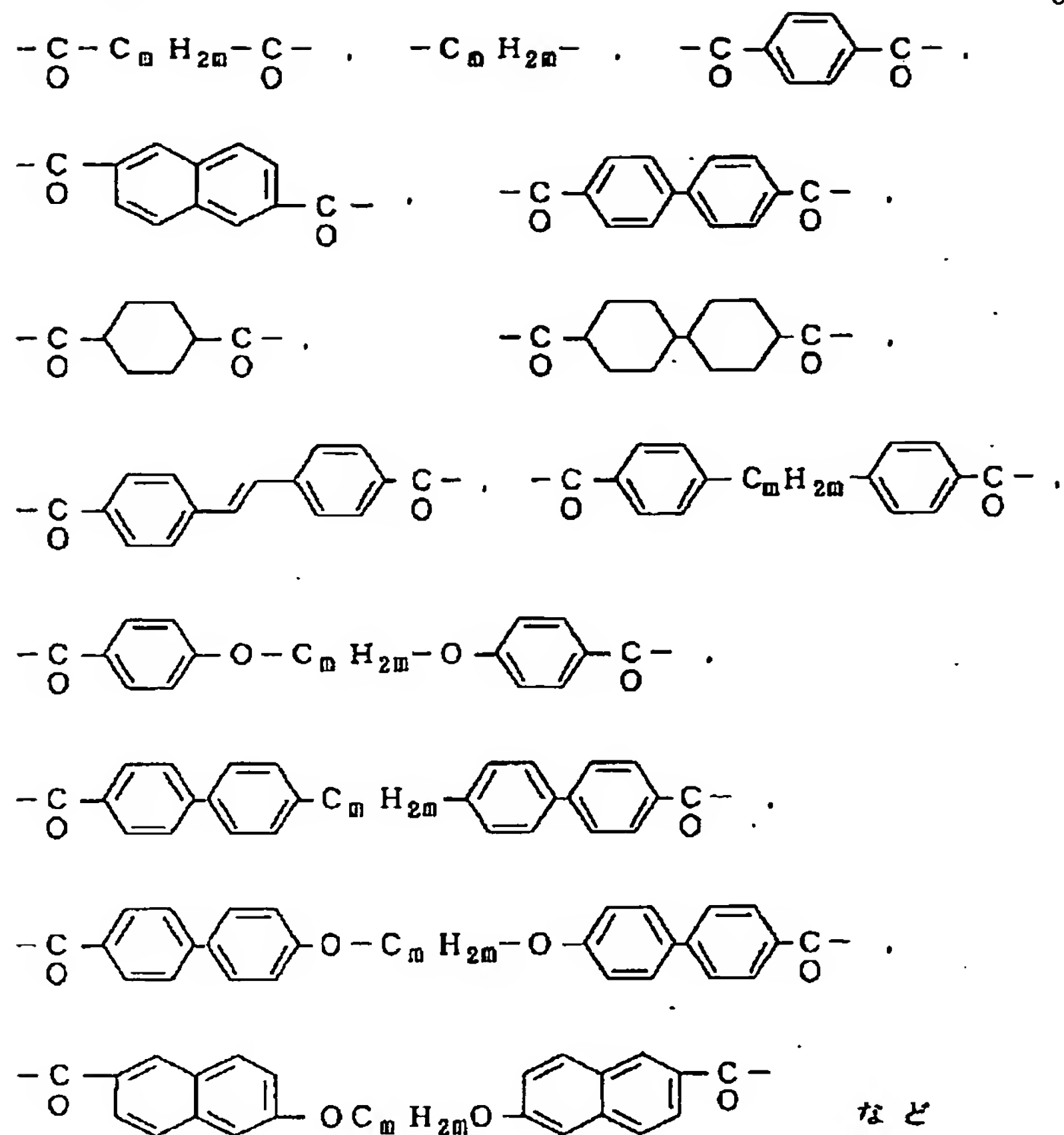
ただし、 $p, q, r, s, t, u, v, w, a, b, c, d, e$ および $f$ は、1以上18以下の整数、より好ましくは3以上14以下の整数。Qは、

【0082】

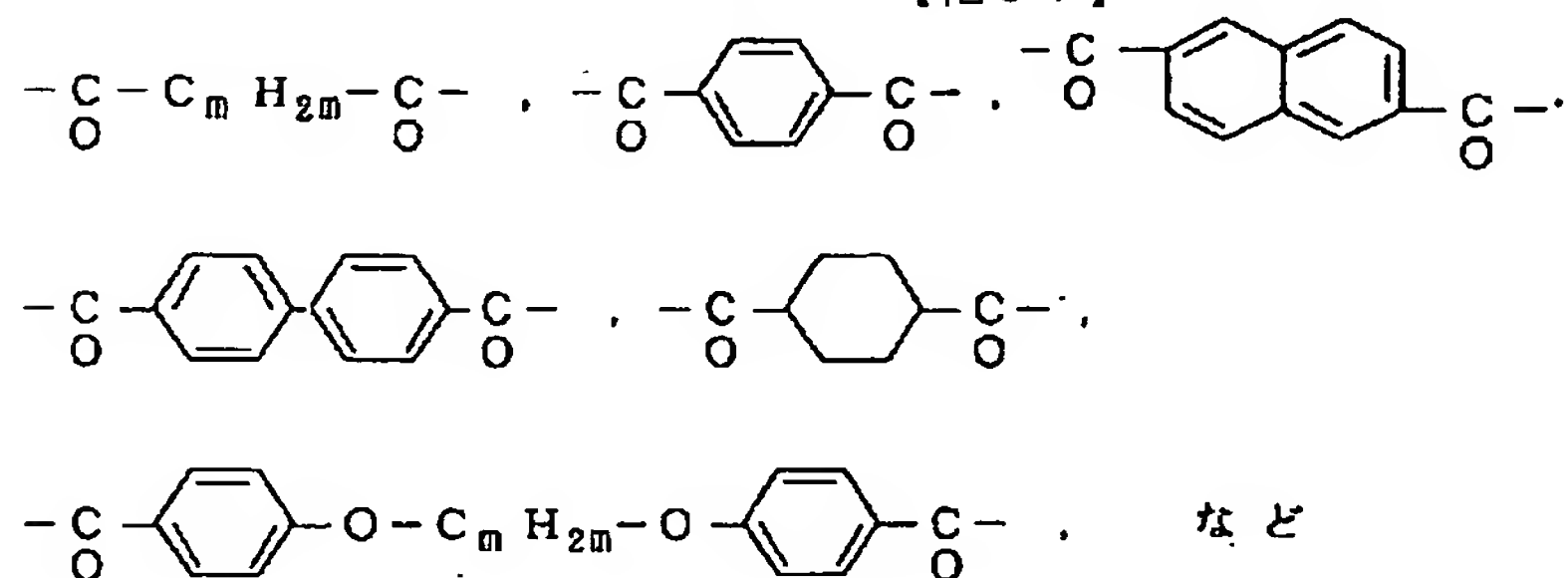
【化56】

53

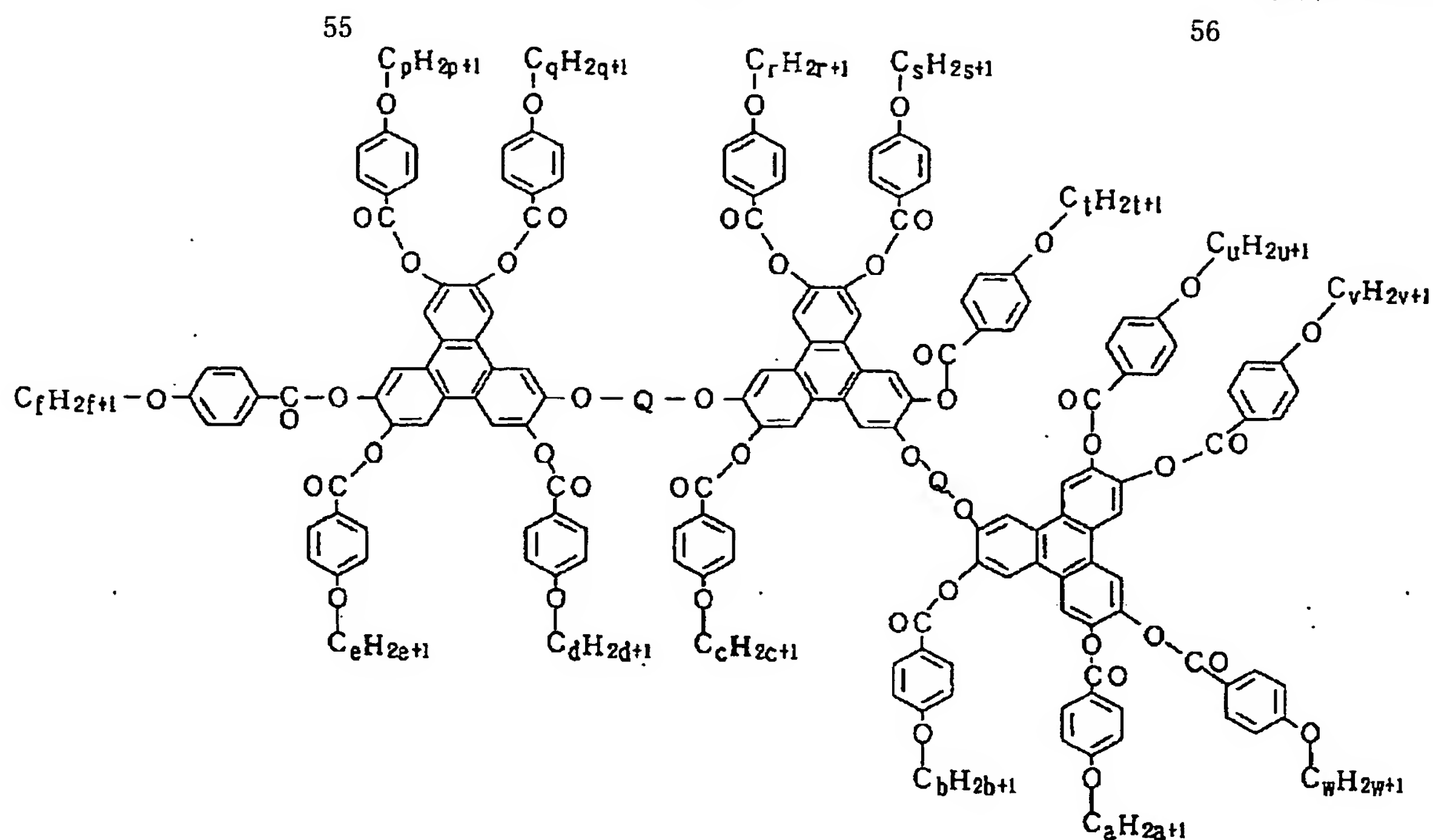
54



ただし、 $m$ は2以上16以下の整数。より好ましくはQ \* 【0083】  
 は、 \* 【化57】



ただし、 $m$ は2以上16以下の整数、さらに好ましくは 【0084】  
 4以上12以下の整数。 【化58】

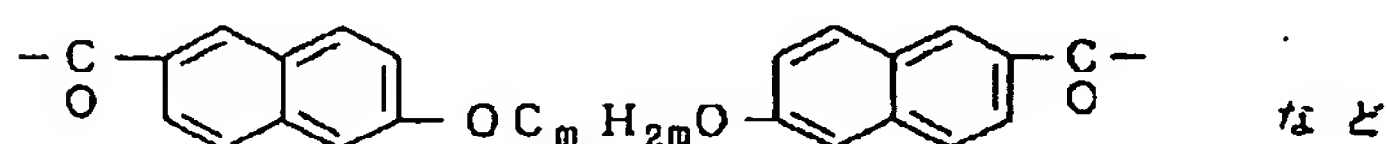
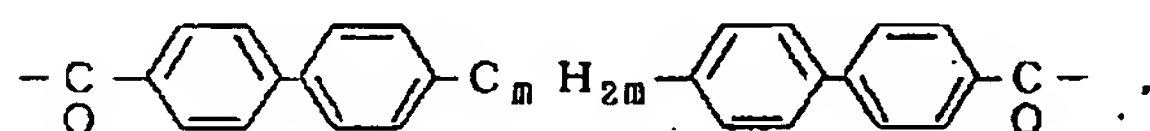
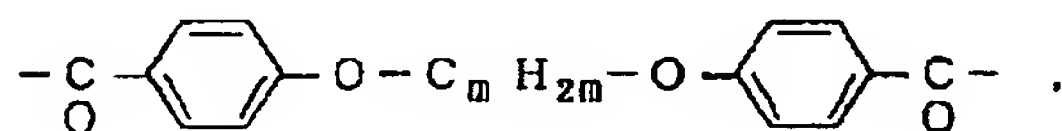
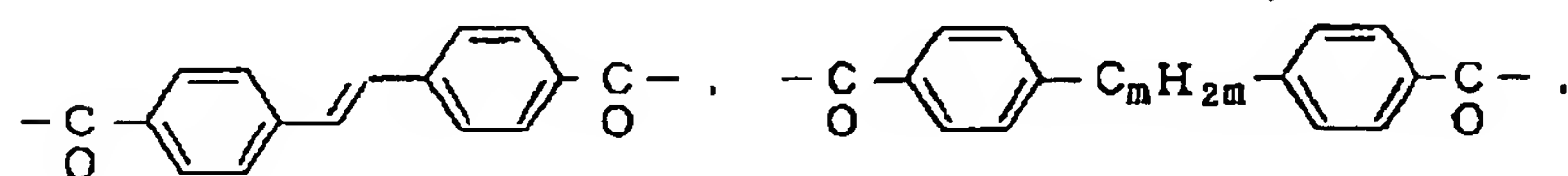
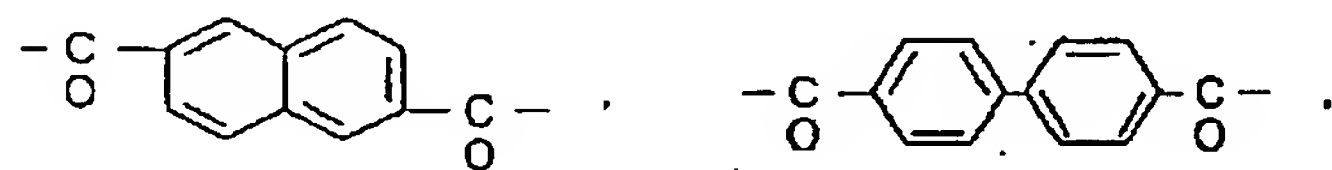
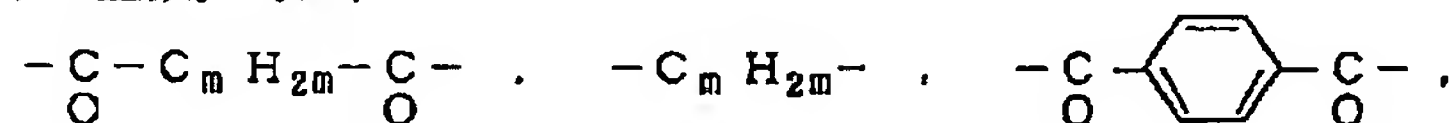


ただし、p, q, r, s, t, u, v, w, a, b, 20\* 【0085】

c, d, e および f は、1 以上 18 以下の整数、より好 【化59】

ましくは 3 以上 14 以下の整数。Q は、

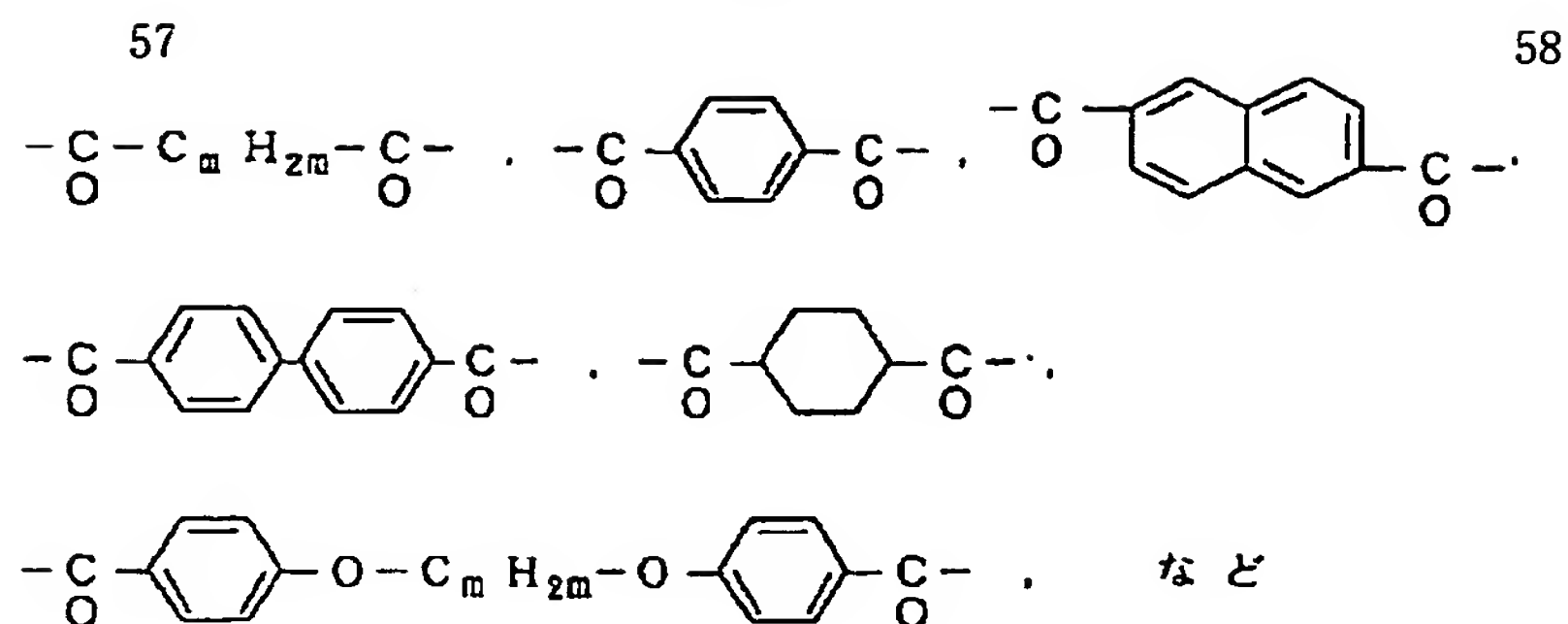
\*



ただし、m は 2 以上 16 以下の整数。より好ましくは Q は、

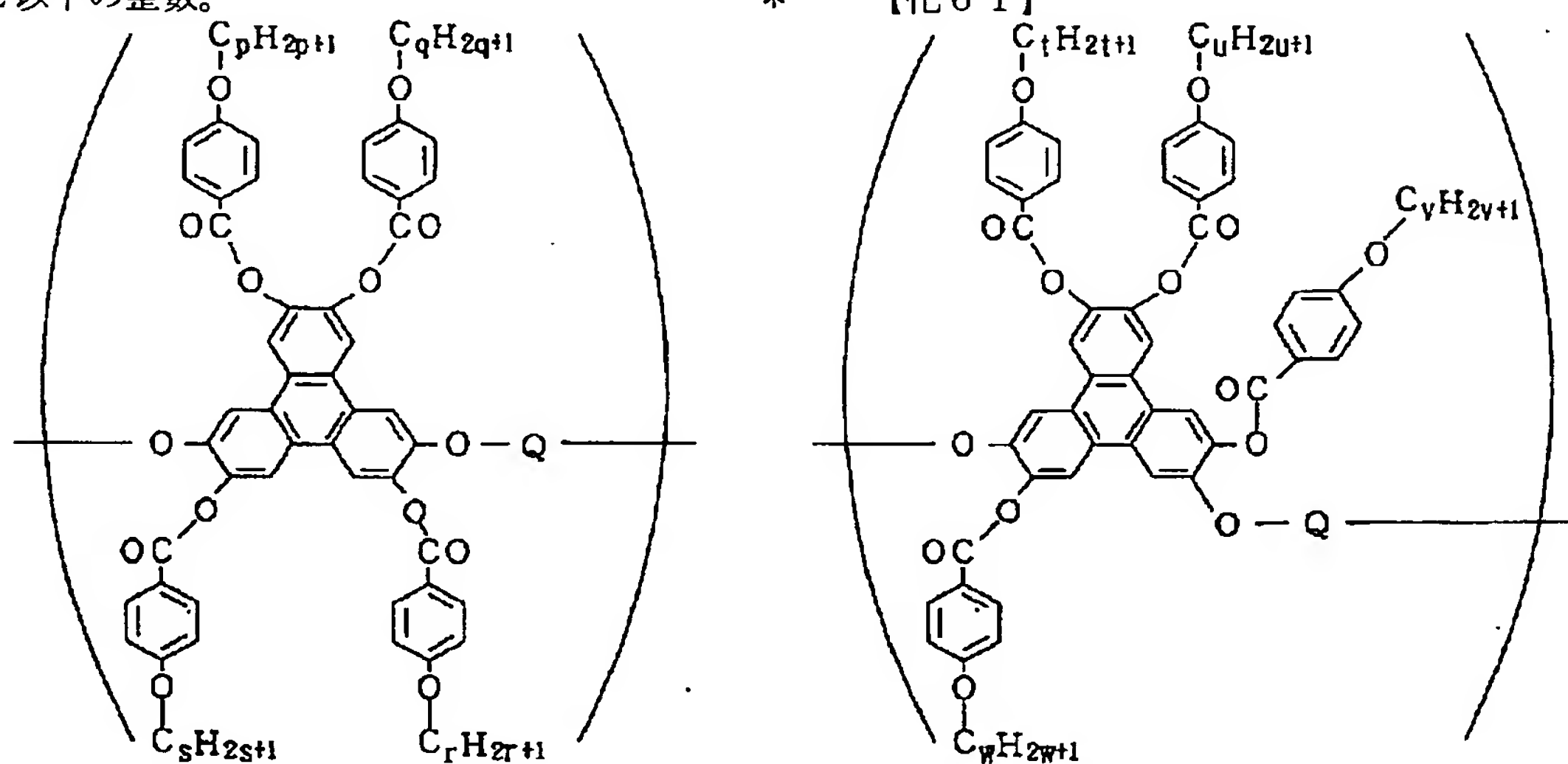
【0086】

【化60】



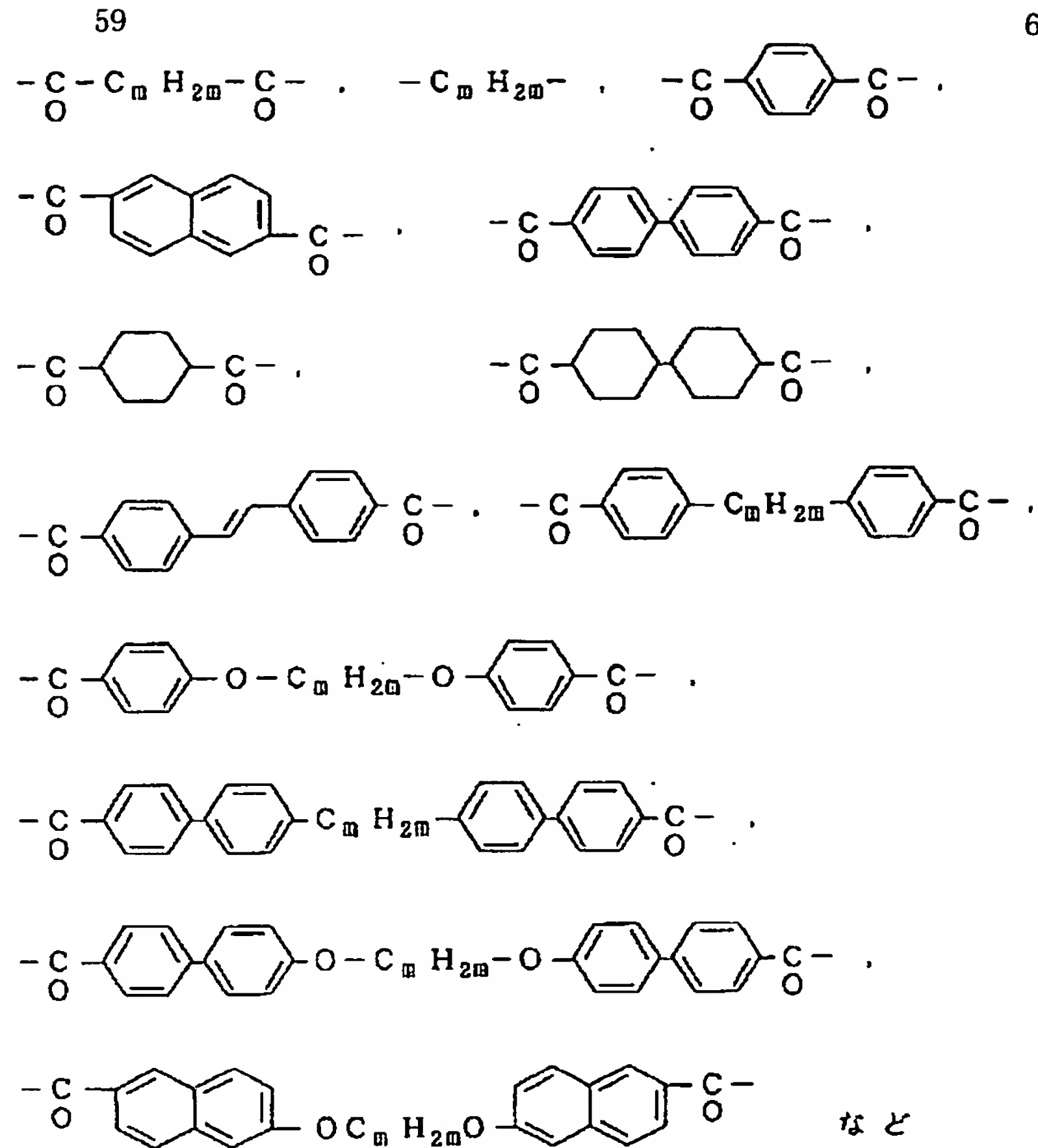
ただし、 $m$ は2以上16以下の整数、さらに好ましくは 10\* 【0087】  
4以上12以下の整数。

\* 【化61】

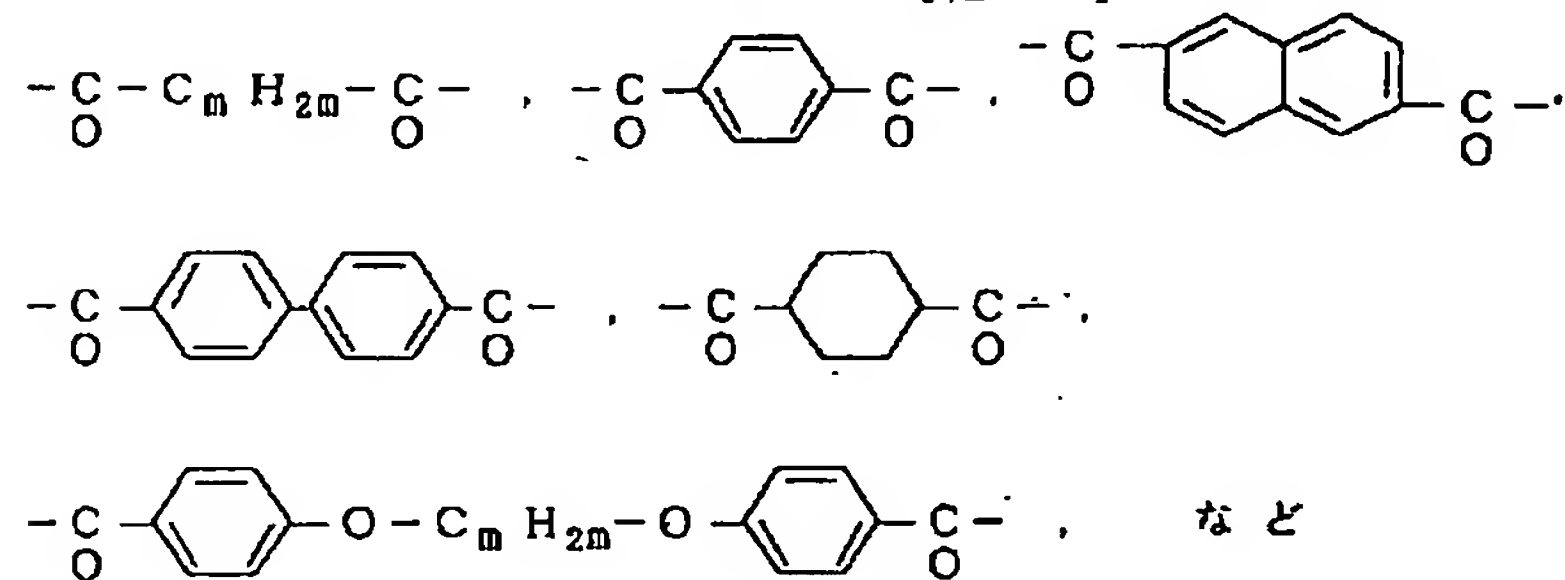


で表されるポリマー。ただし、 $p, q, r, s, t, u, v, w$ は、1以上18以下の整数、より好ましくは 3以上14以下の整数。平均分子量は5,000から130

00,000の範囲。Qは、  
【0088】  
【化62】



ただし、mは2以上16以下の整数。より好ましくはQ \* 【0089】  
は、 \* 【化63】

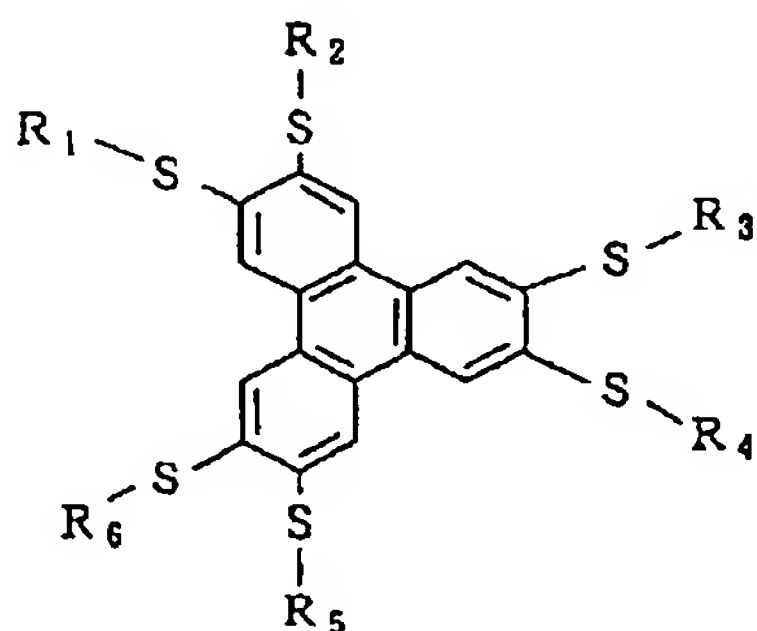


ただし、mは2以上16以下の整数、さらに好ましくは  
4以上12以下の整数。

【0090】

【化64】

【構造式5】



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> は以下の群より選  
ばれる同一もしくは異なる、一官能性もしくは二官能性  
の置換基。一官能性の置換基としては、

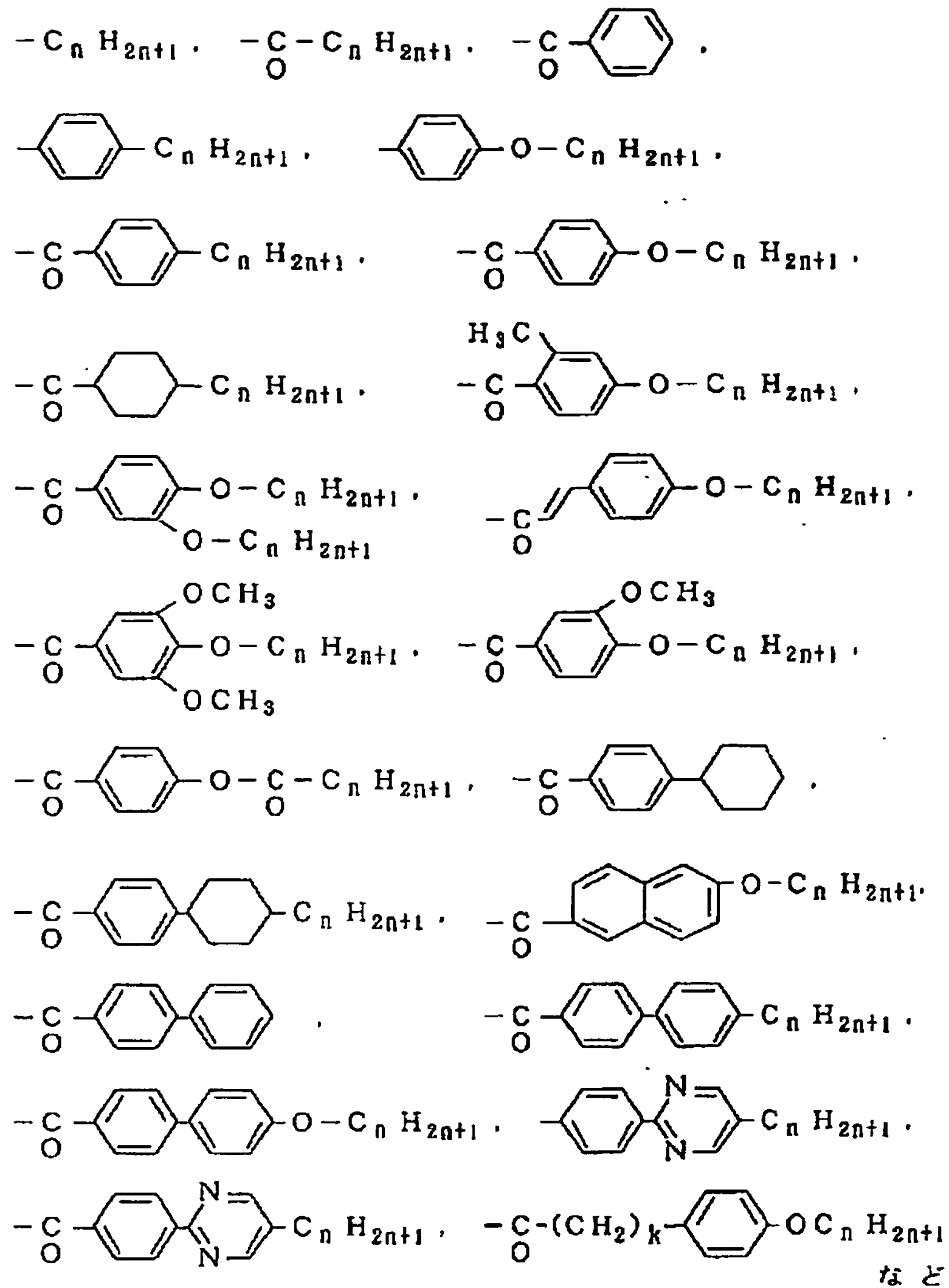
40 【0091】

【化65】



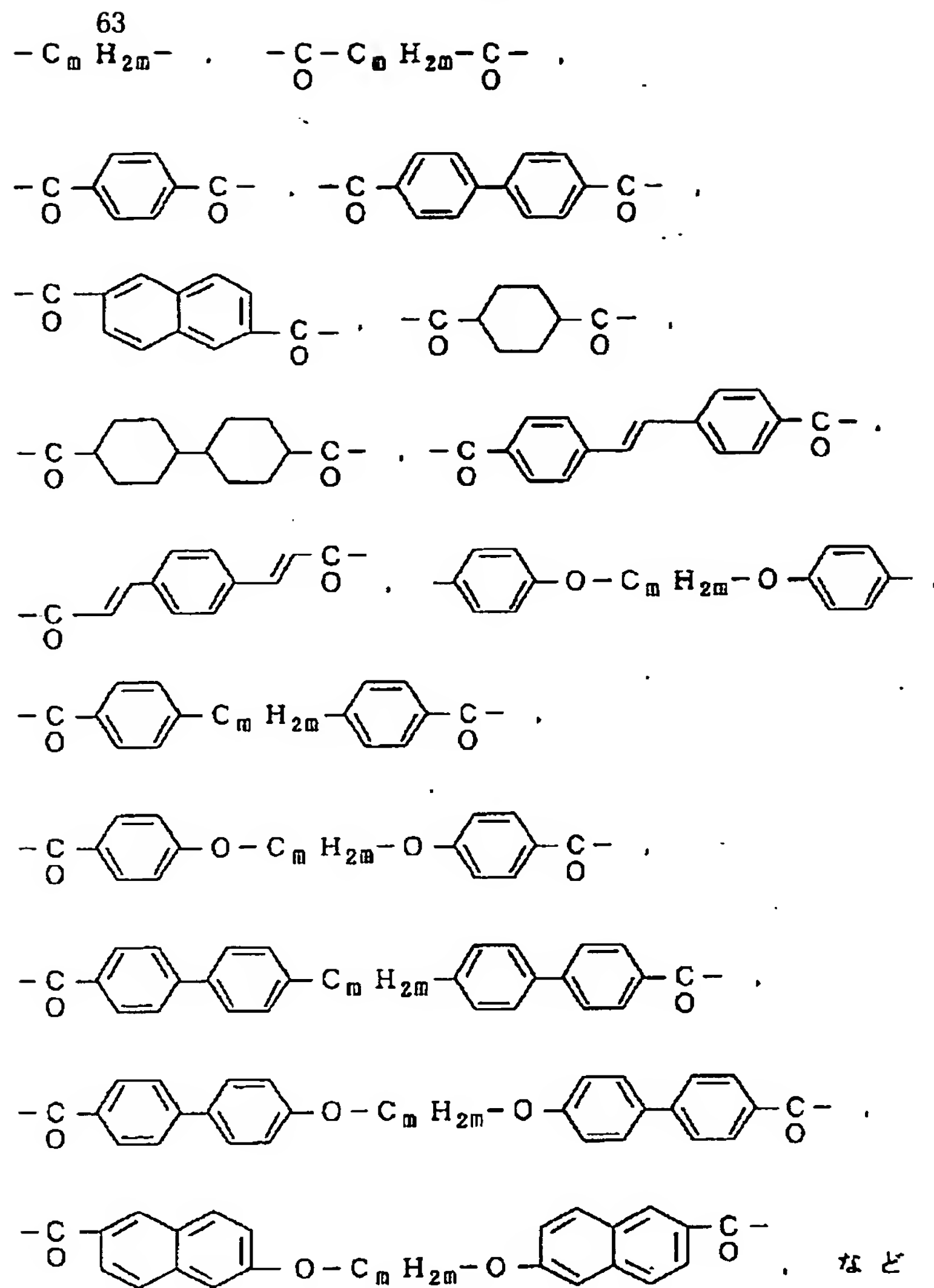
61

62



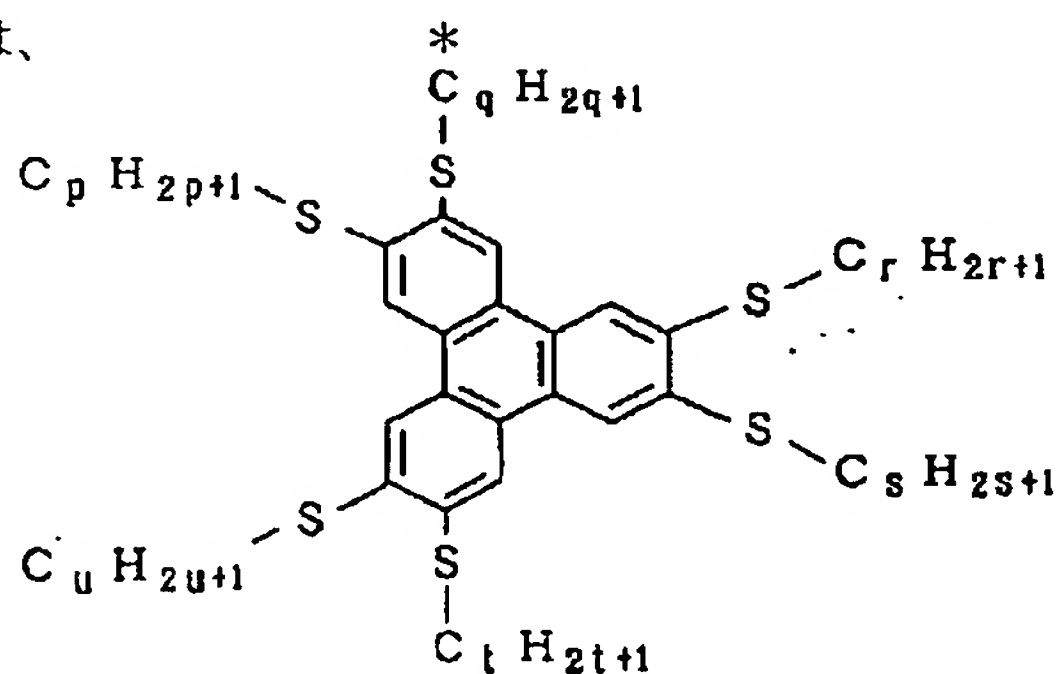
ただし、 $C_n H_{2n+1}$  は直鎖もしくは分岐のアルキル基で、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3以上14以下の整数、 $k$ は1、2もしくは3。二官能性の

置換基としては、  
【0092】  
【化66】



ただし、 $\text{C}_m\text{H}_{2m}$  は直鎖もしくは分岐のアルキレン鎖  
 で、 $m$ は2以上16以下の整数、より好ましくは4以上  
 12以下の整数。具体的な例としては、

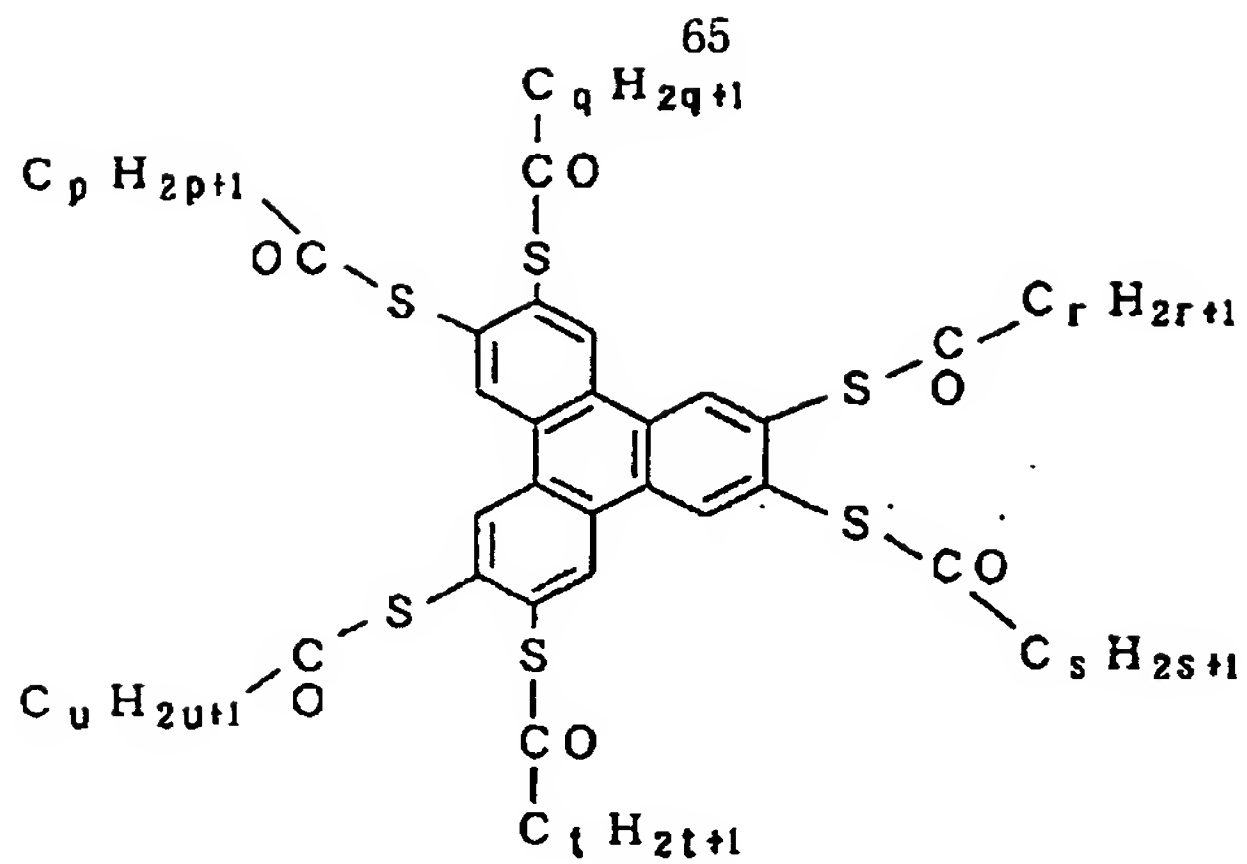
\* 【0093】  
 【化67】



ただし、 $p, q, r, s, t$ および $u$ は、1以上18以  
 下の整数、より好ましくは3以上14以下の整数。

【0094】

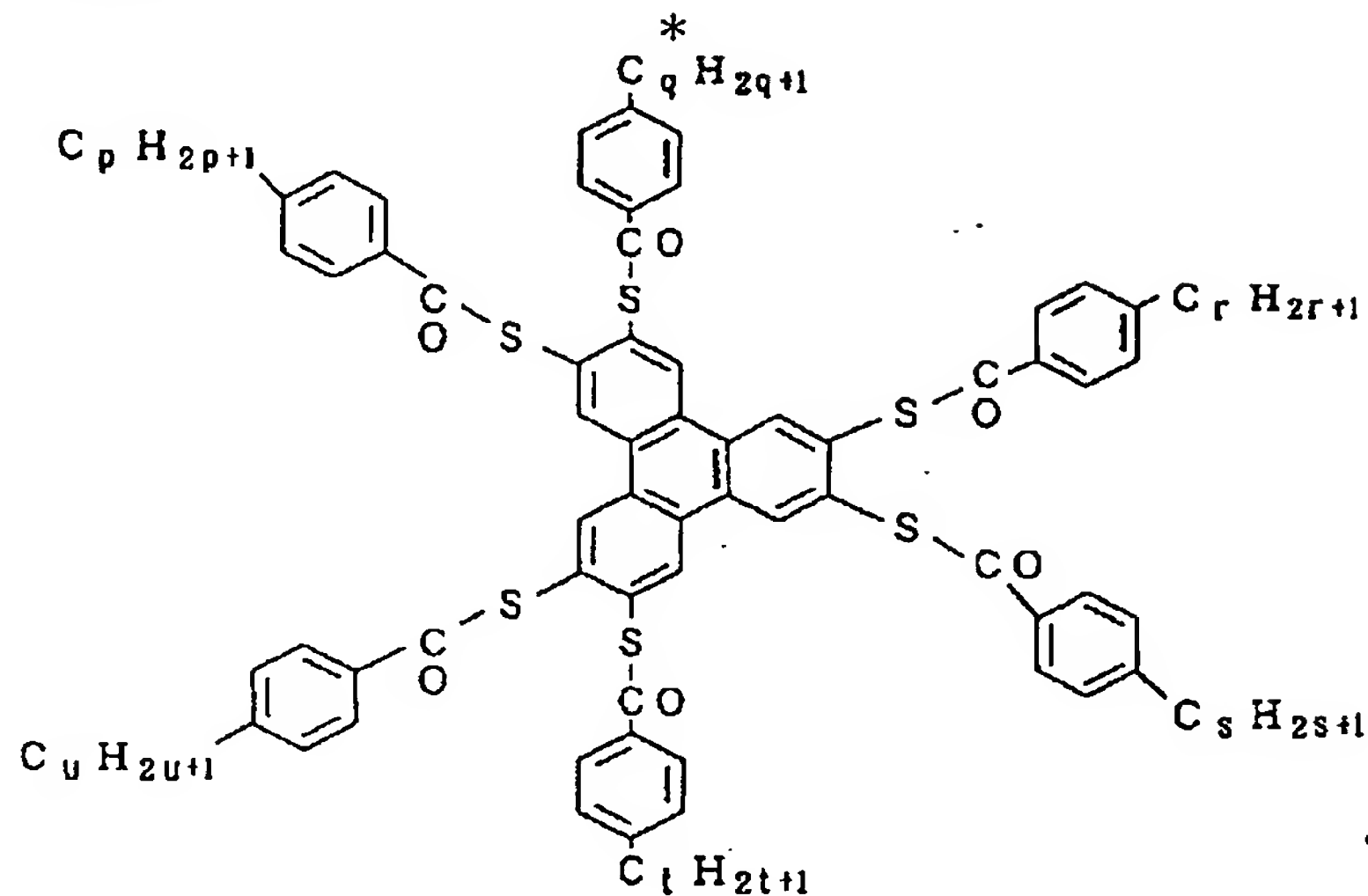
【化68】



66

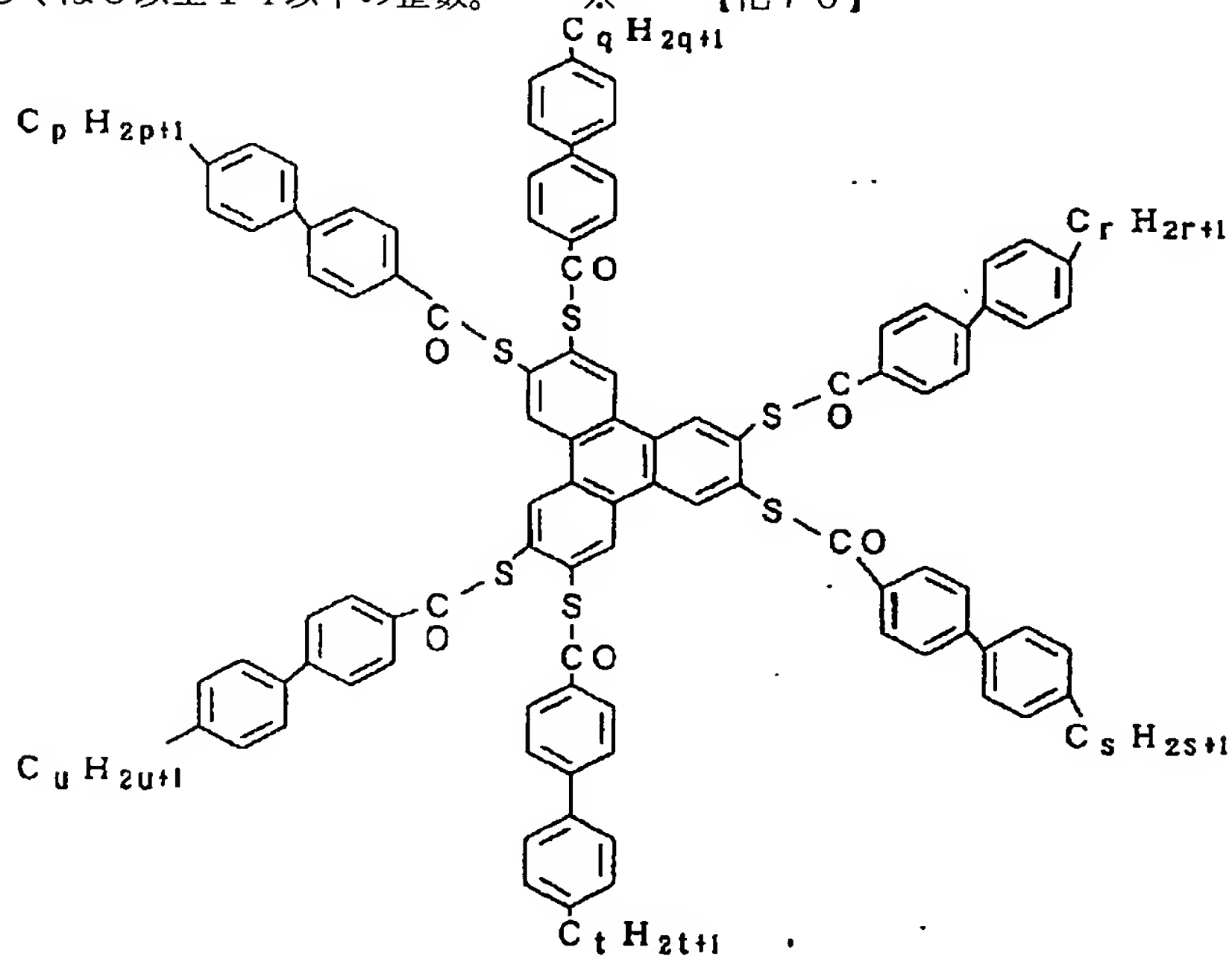
\*ただし、p, q, r, s, t および u は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。

【0095】  
【化69】



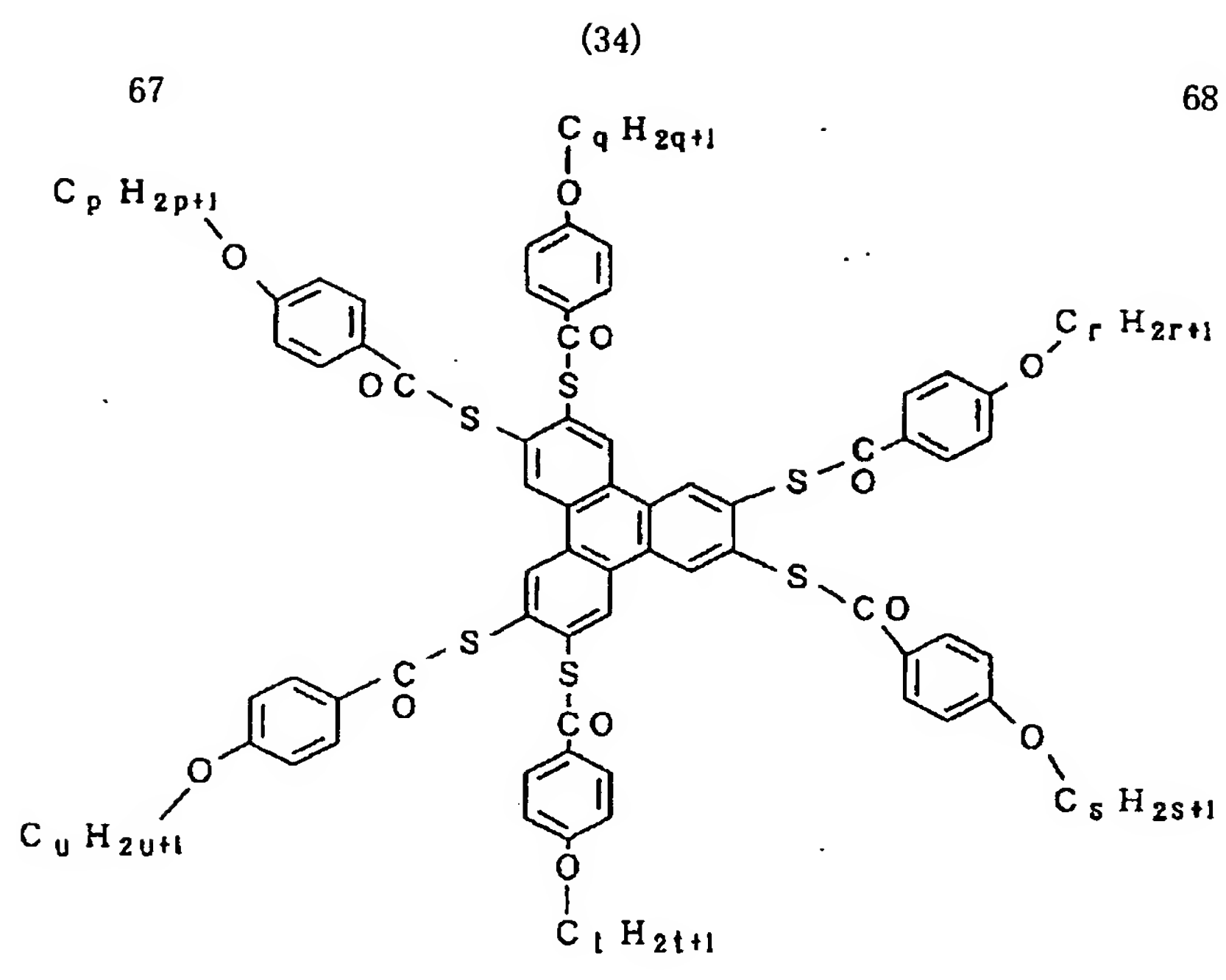
ただし、p, q, r, s, t および u は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。

※【0096】  
※【化70】

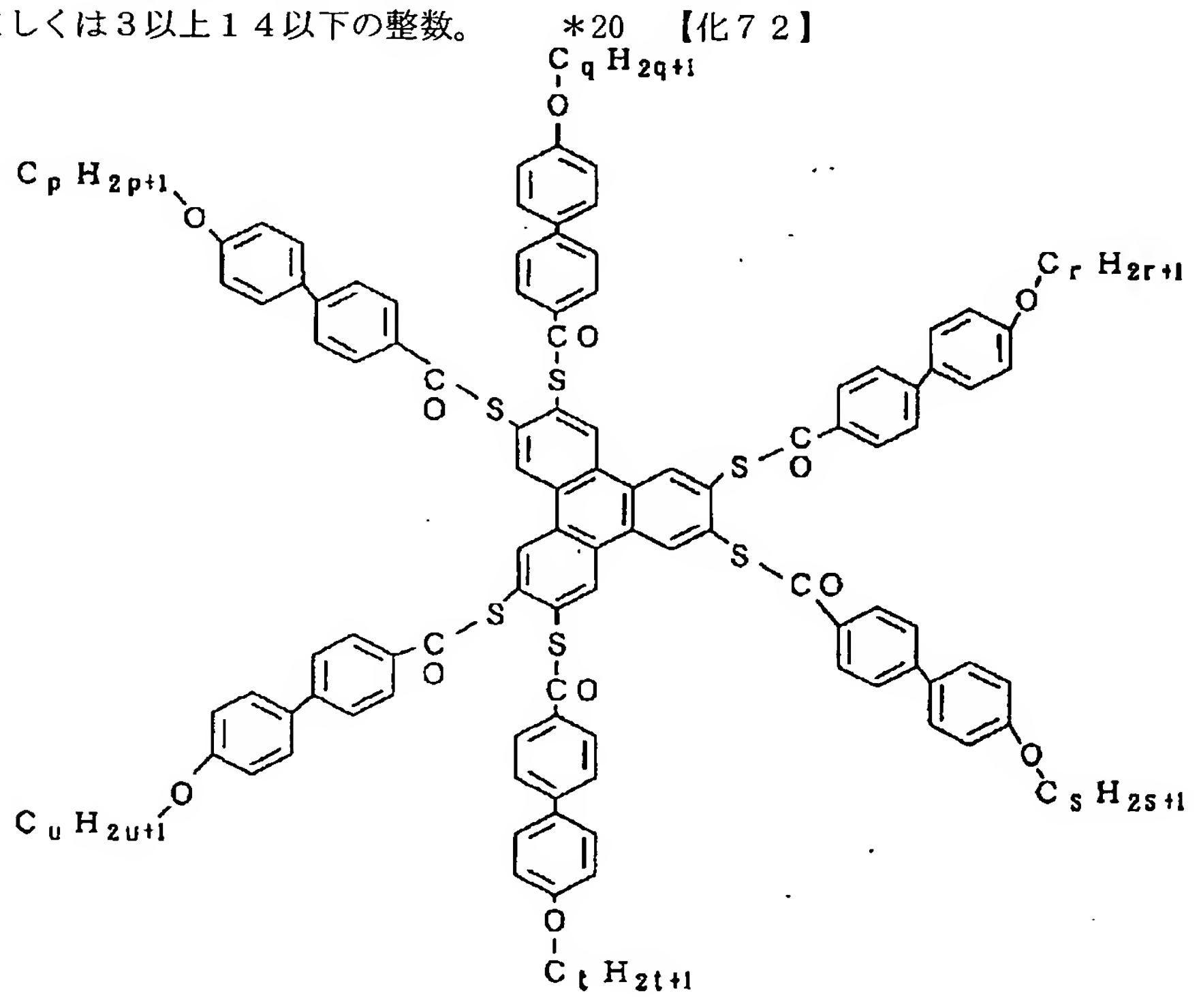


ただし、p, q, r, s, t および u は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。

【0097】  
【化71】



ただし、p, q, r, s, t および u は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 \* 【0098】

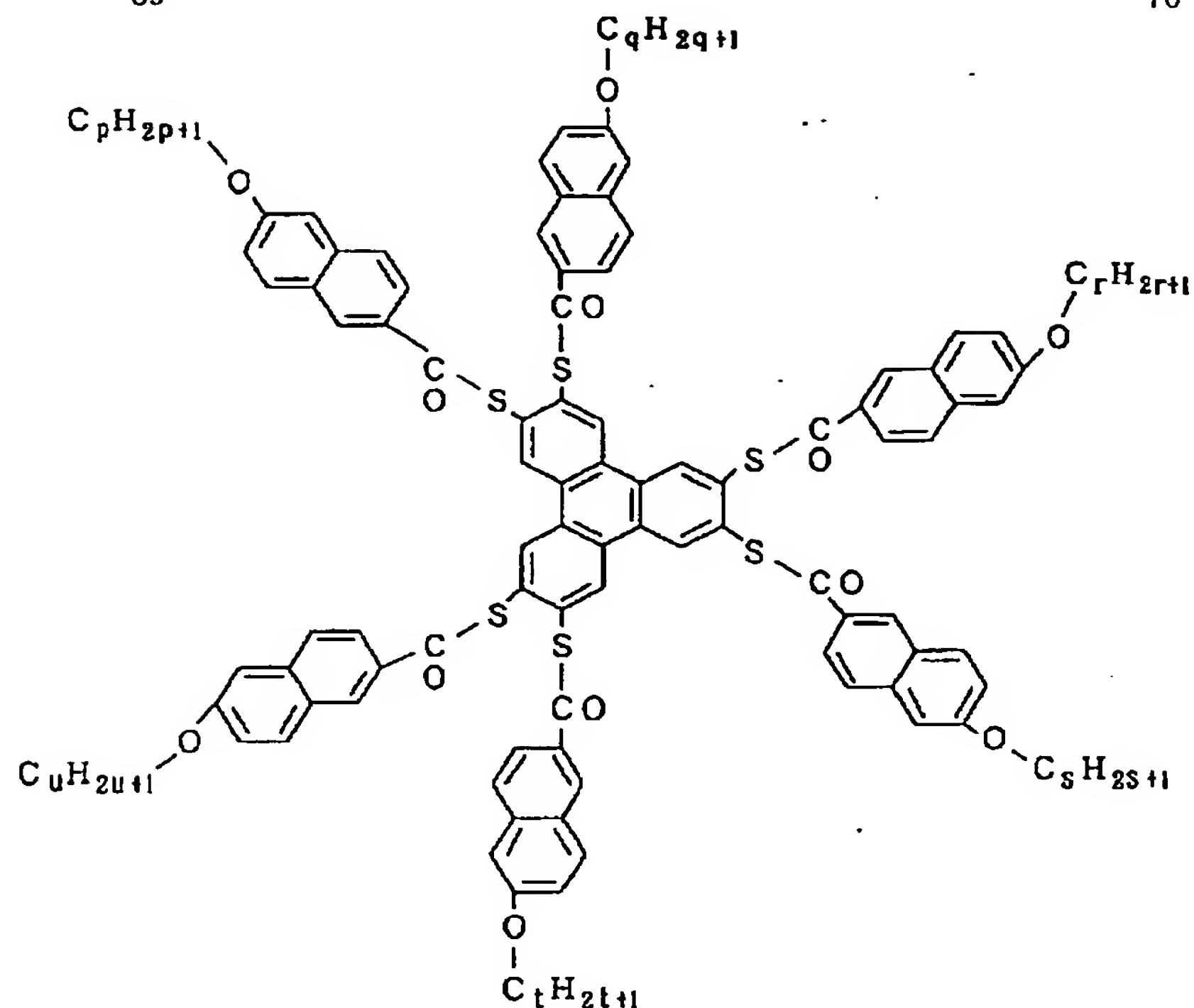


ただし、p, q, r, s, t および u は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 【0099】  
【化73】

(35)

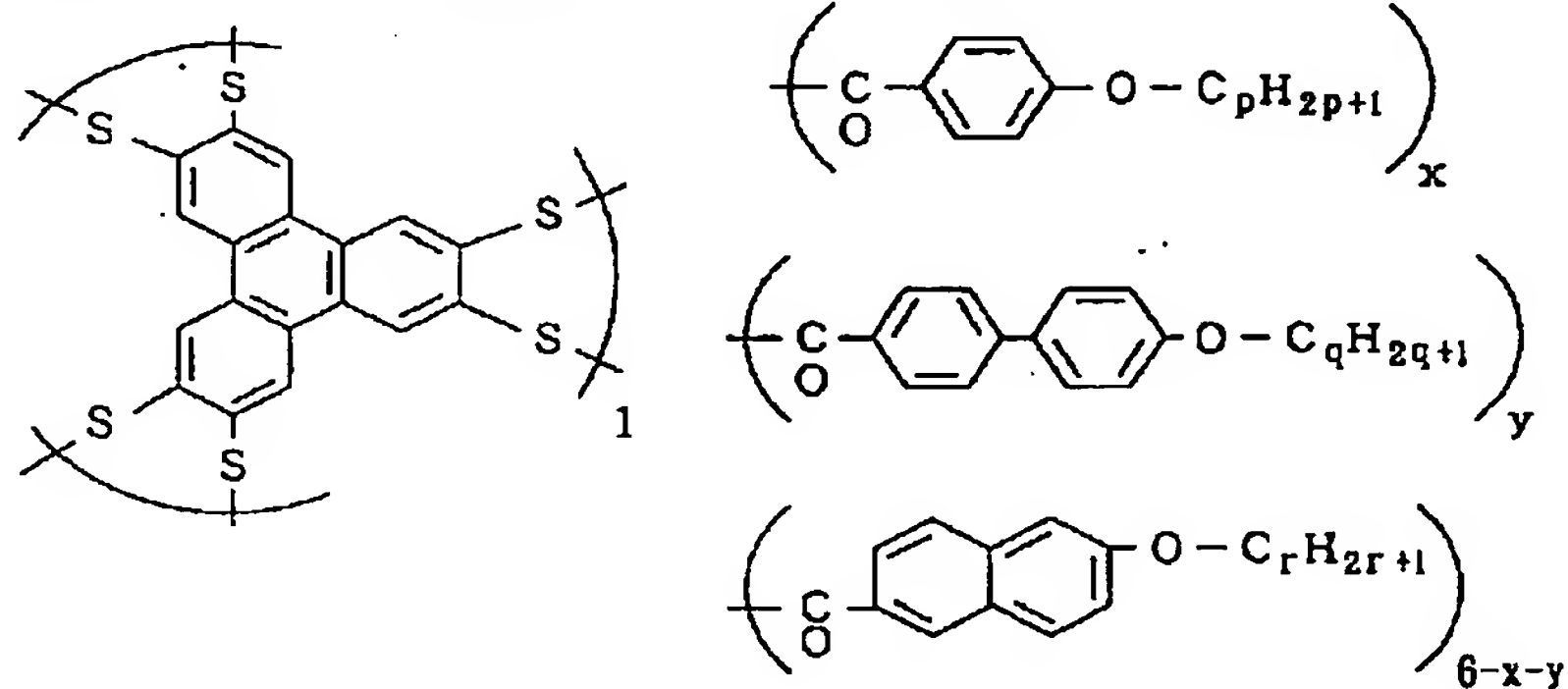
69

70



ただし、 $p, q, r, s, t$  および  $u$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。

\* 【0 1 0 0】  
\* 【化 7 4】



で表される組成物。カッコ横の数字はモル組成比を表す。

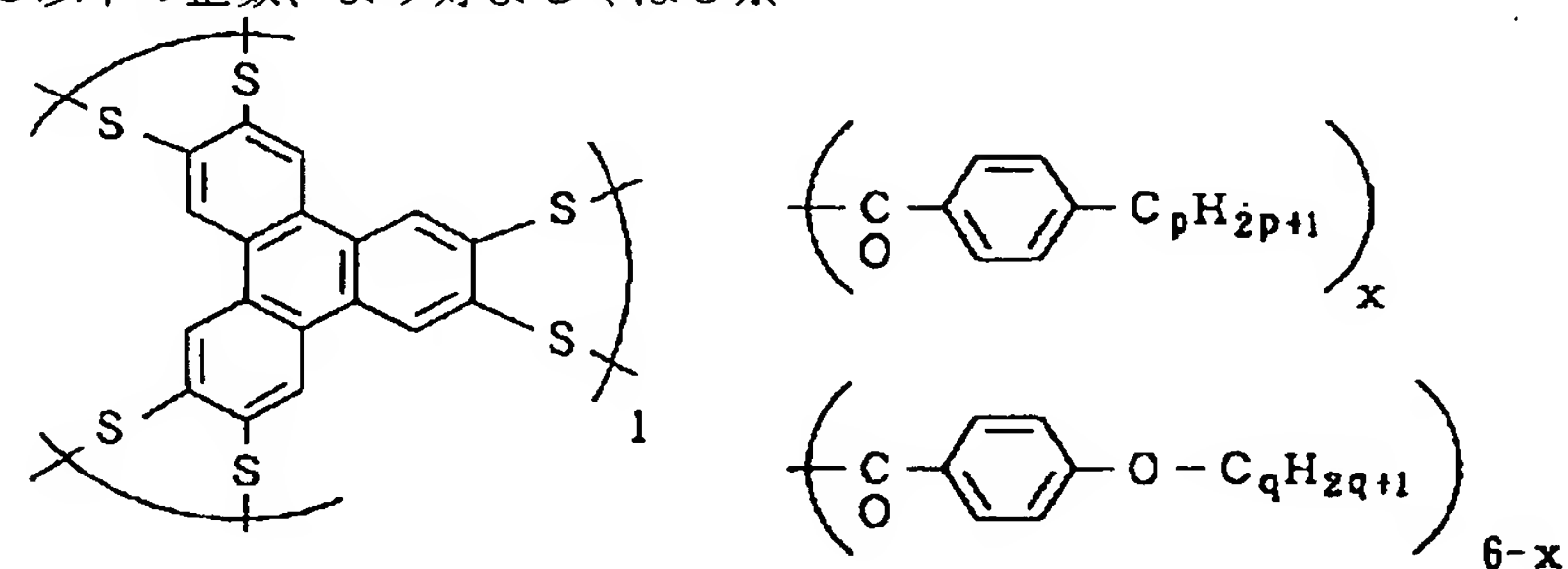
$0 \leq x \leq 6, 0 \leq y \leq 6$ 。

$p, q, r$  は 1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 ※

※ 以上 14 以下の整数。

【0 1 0 1】

【化 7 5】



で表される組成物。カッコ横の数字はモル組成比を表す。

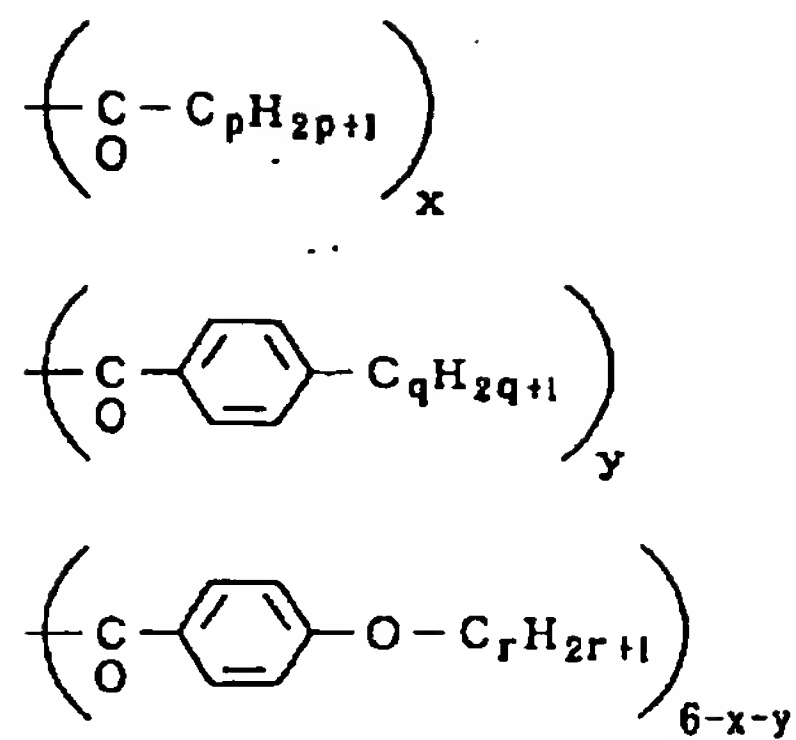
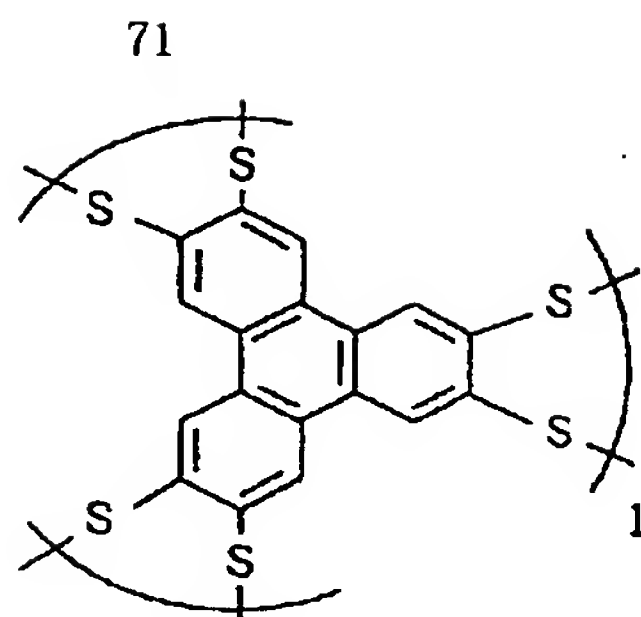
$0 \leq x \leq 6$ 。

$p, q$  は 1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上

14 以下の整数。

【0 1 0 2】

【化 7 6】



で表される組成物。カッコ横の数字はモル組成比を表す。

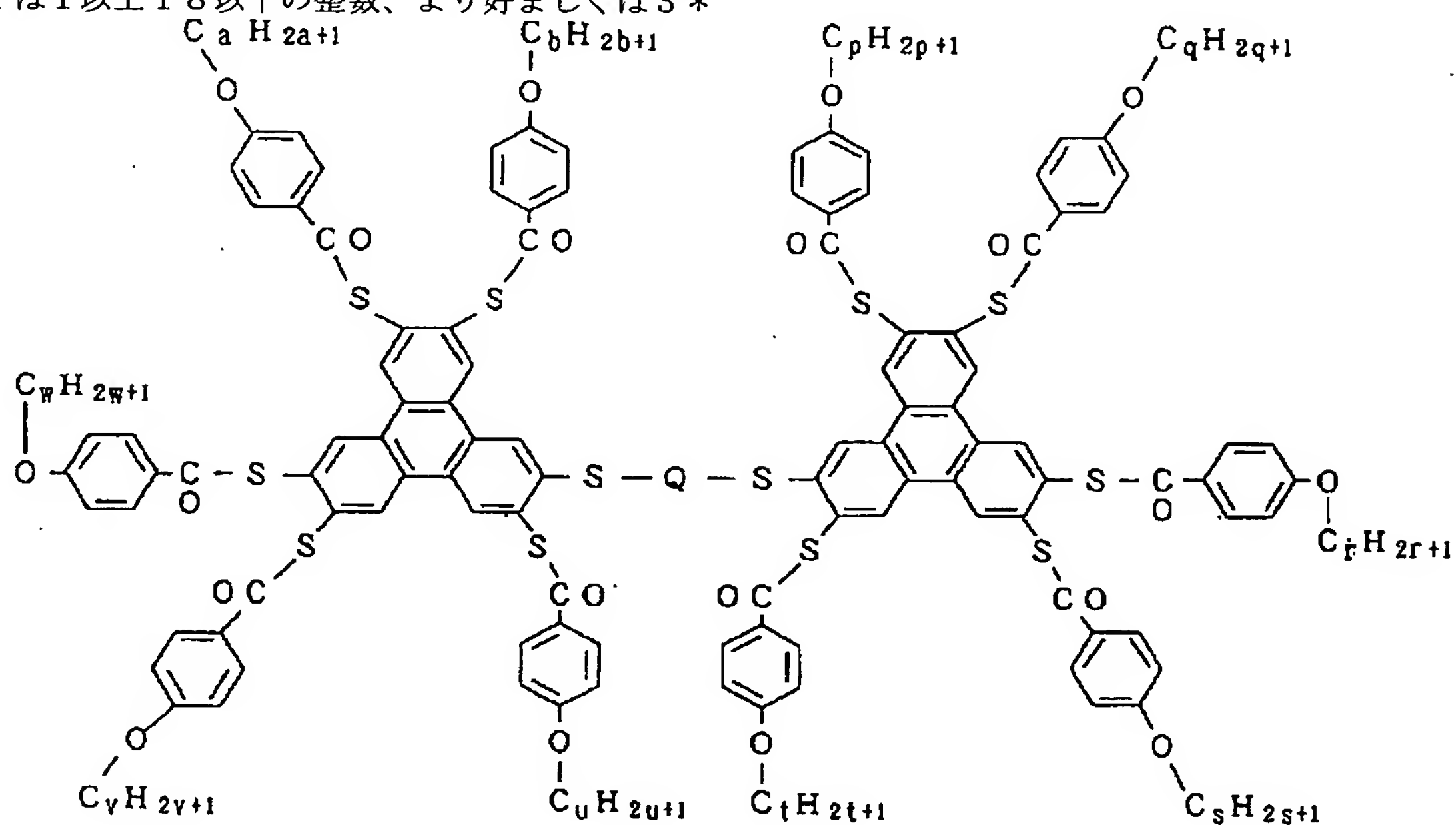
$0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 。

$p$ 、 $q$ 、 $r$  は 1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 \*

\* 以上 1 4 以下の整数。

【0 1 0 3】

【化 7 7】



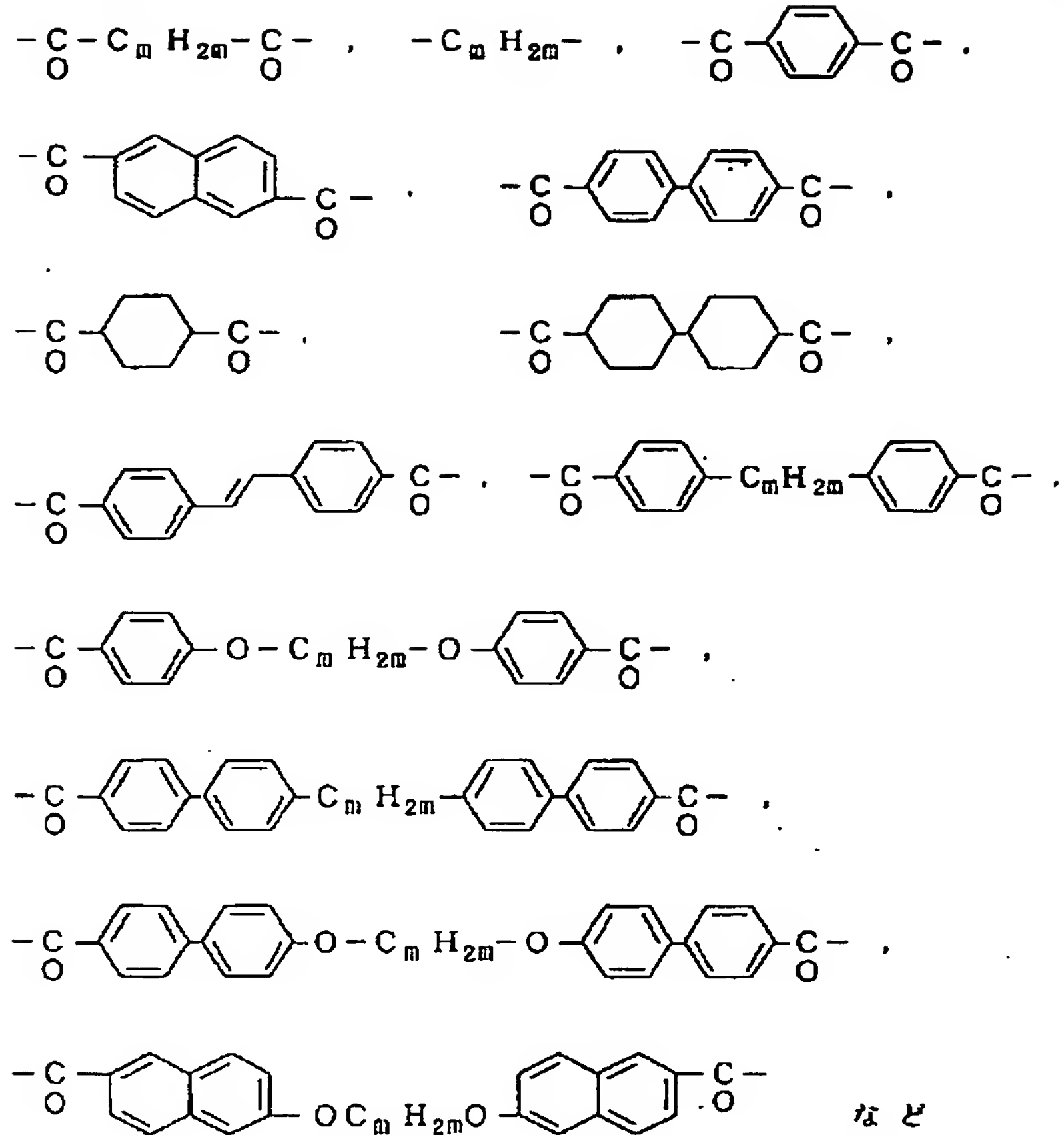
ただし、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ 、 $v$ 、 $w$ 、 $a$  および  $b$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 $Q$  は、

【0 1 0 4】

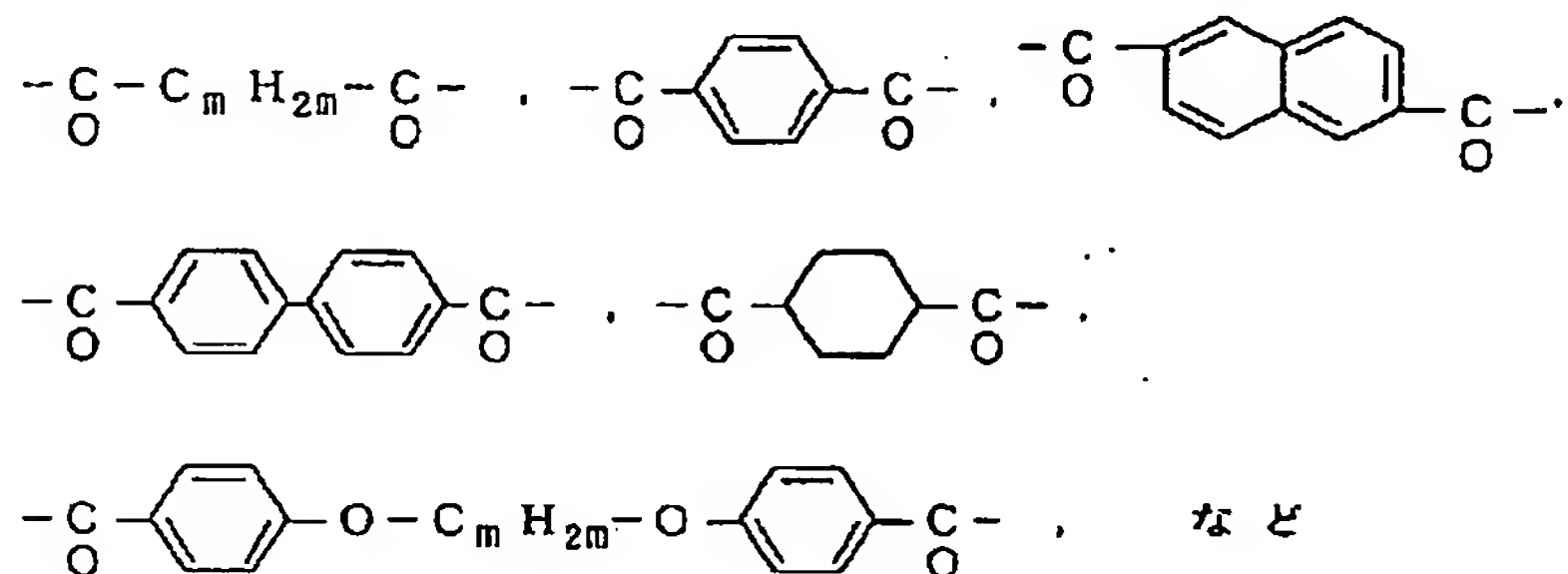
【化 7 8】

73

74

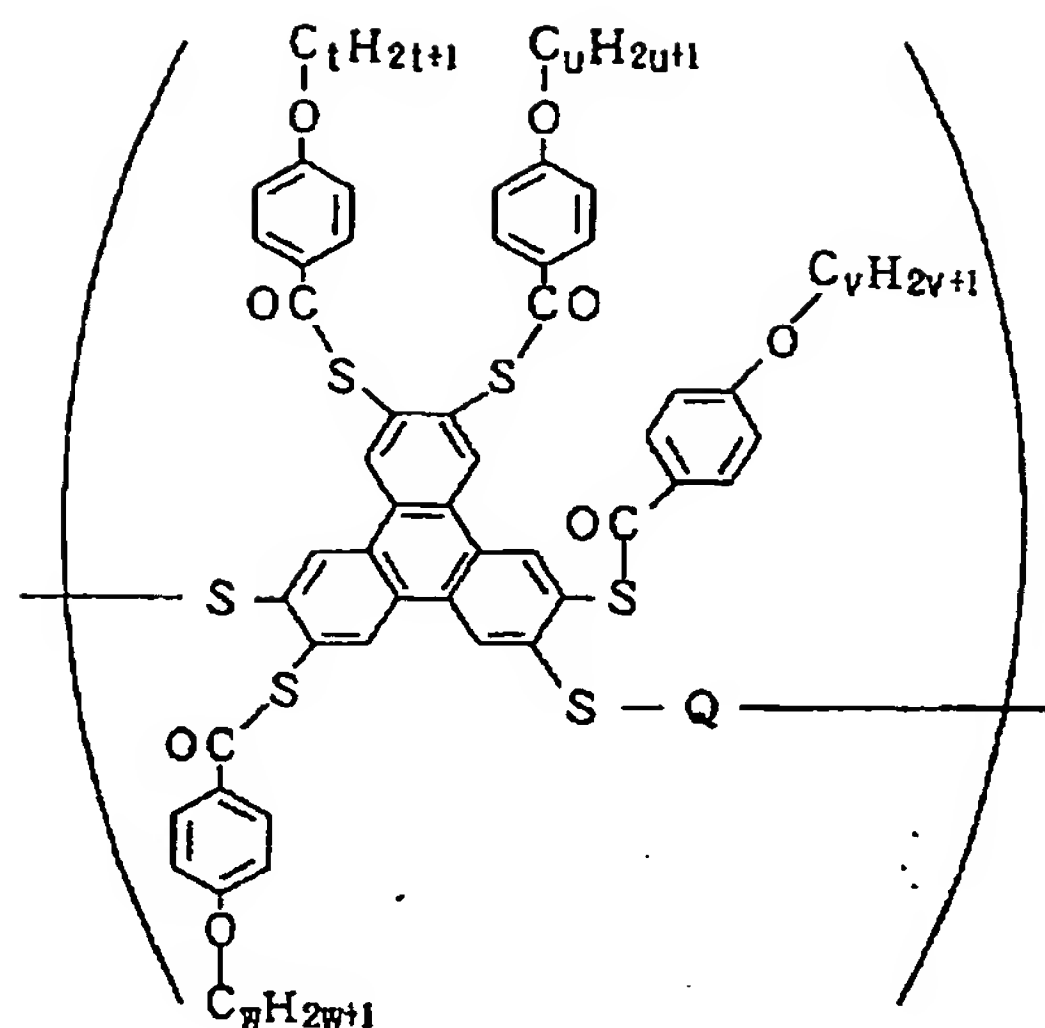
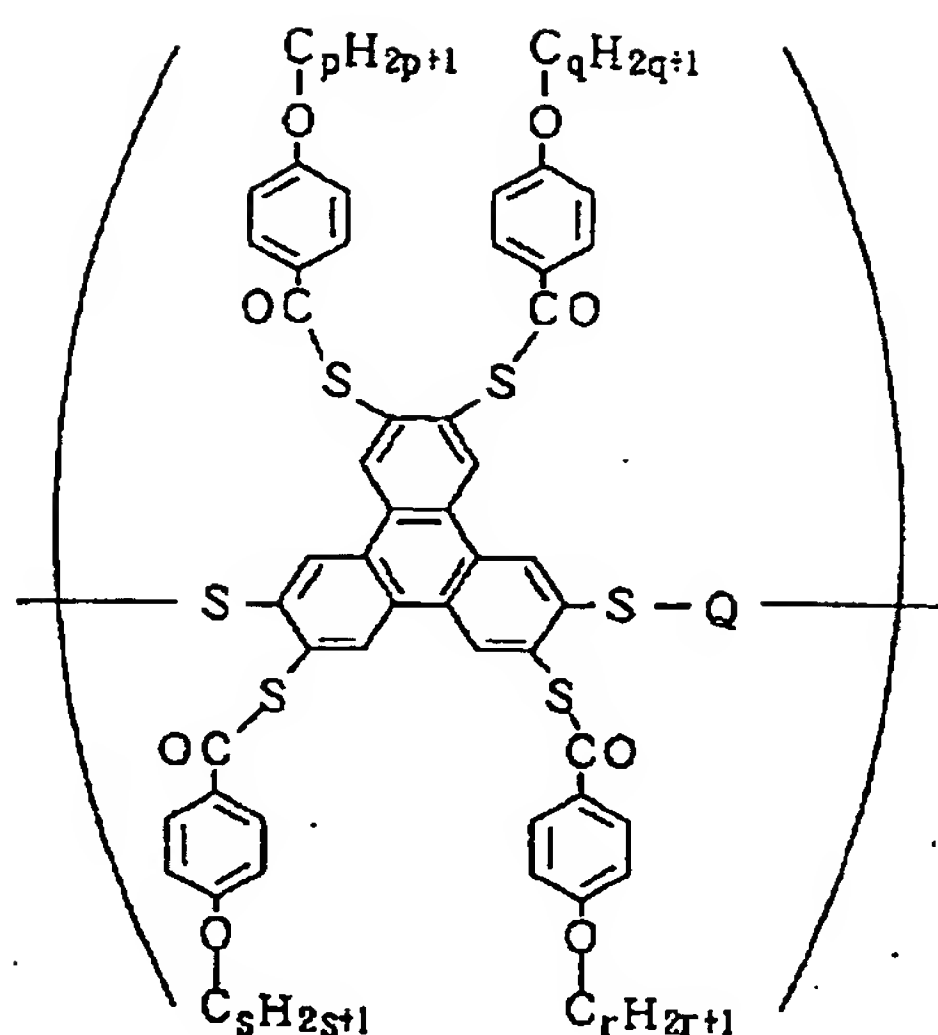


ただし、mは2以上16以下の整数。より好ましくはQ \* 【0105】  
 は、 \* 【化79】

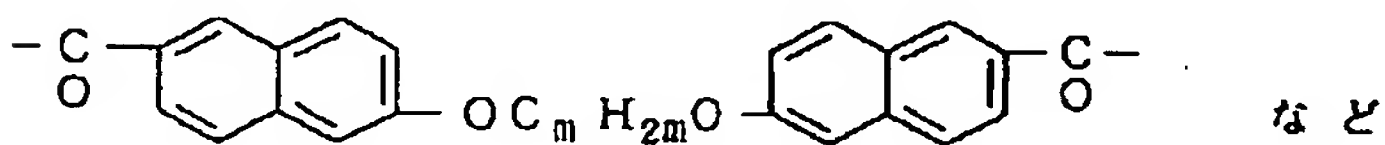
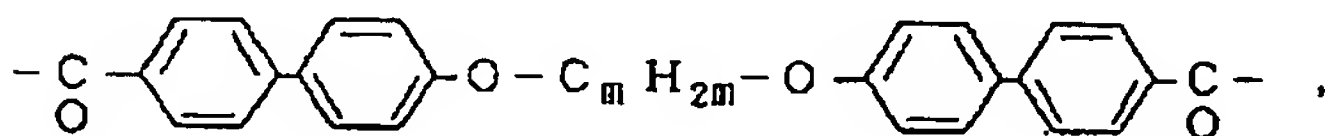
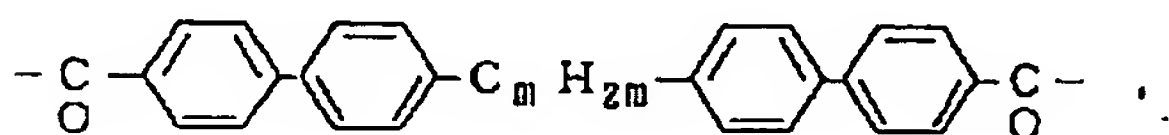
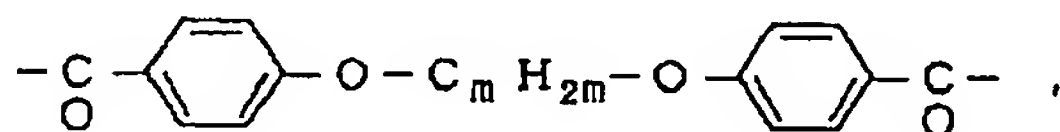
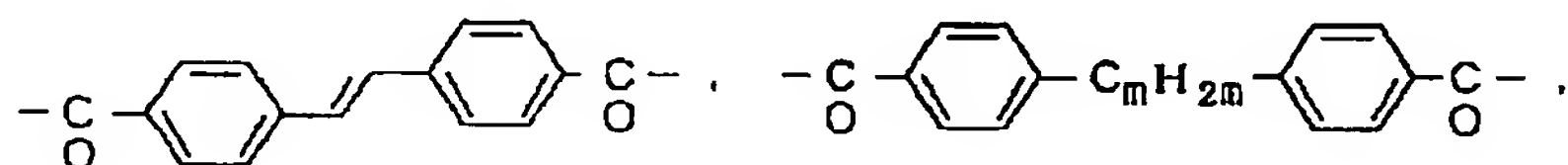
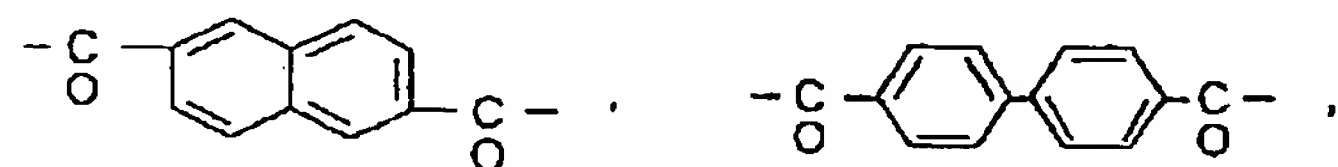
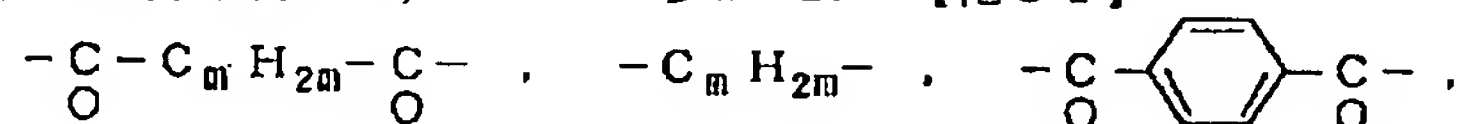


ただし、mは2以上16以下の整数、さらに好ましくは 【0106】  
 4以上12以下の整数。 【化80】





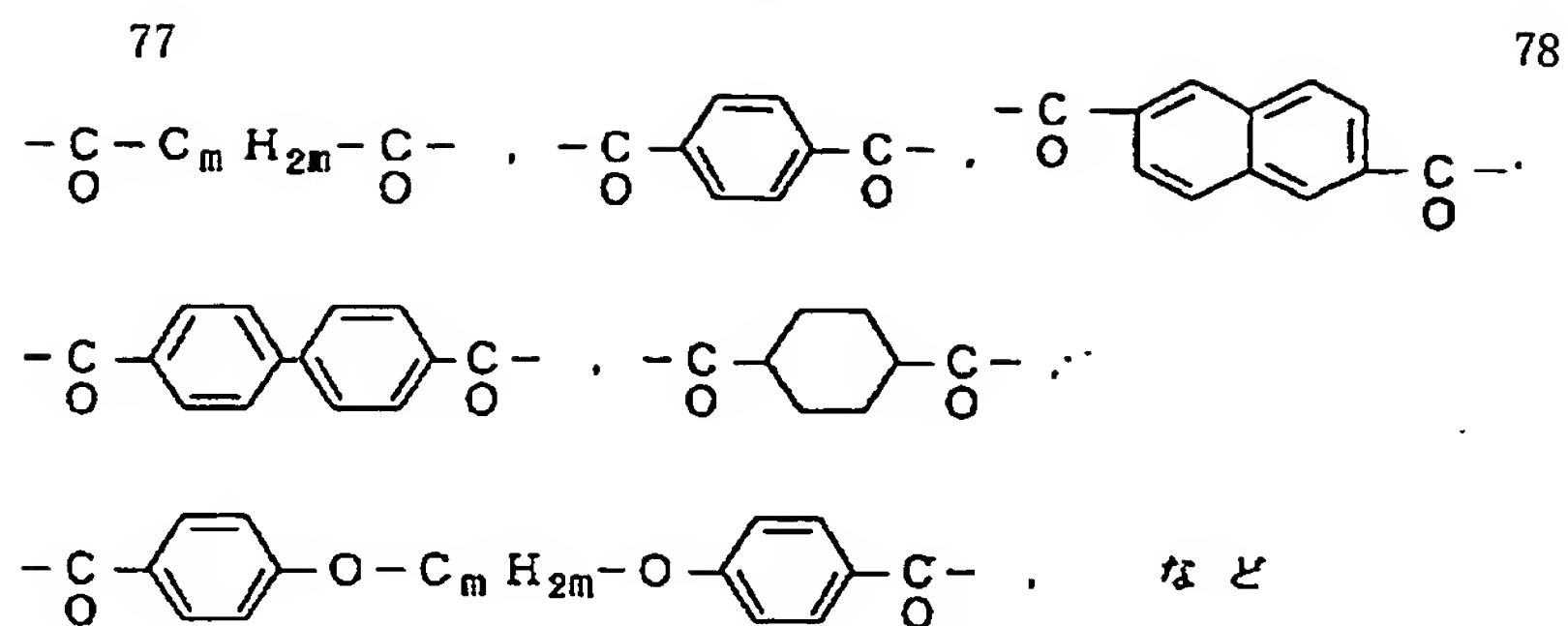
で表されるポリマー。ただし、 $p, q, r, s, t, u, v, w$ は、1以上18以下の整数、より好ましくは  
 3以上14以下の整数。平均分子量は5,000から1\*20  
 \* 00, 000の範囲。Qは、  
 【0107】  
 【化81】



ただし、 $m$ は2以上16以下の整数。より好ましくはQ  
 は、

【0108】

【化82】



ただし、 $m$ は2以上16以下の整数、さらに好ましくは 10  
4以上12以下の整数。

【0109】

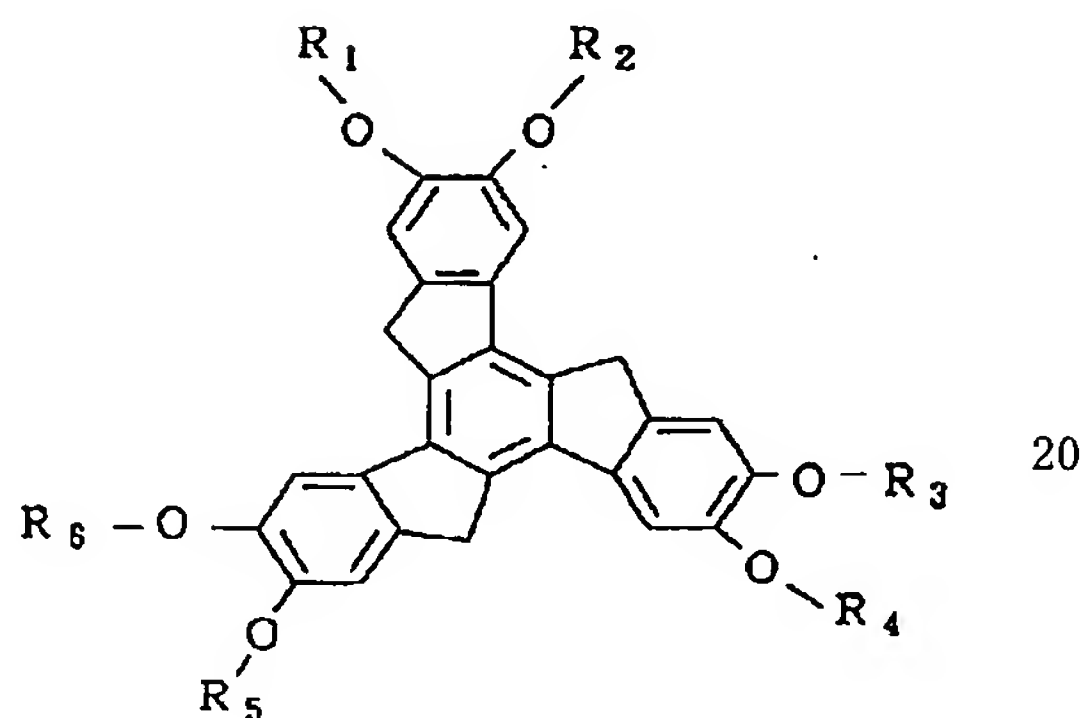
【化83】

【構造式6】

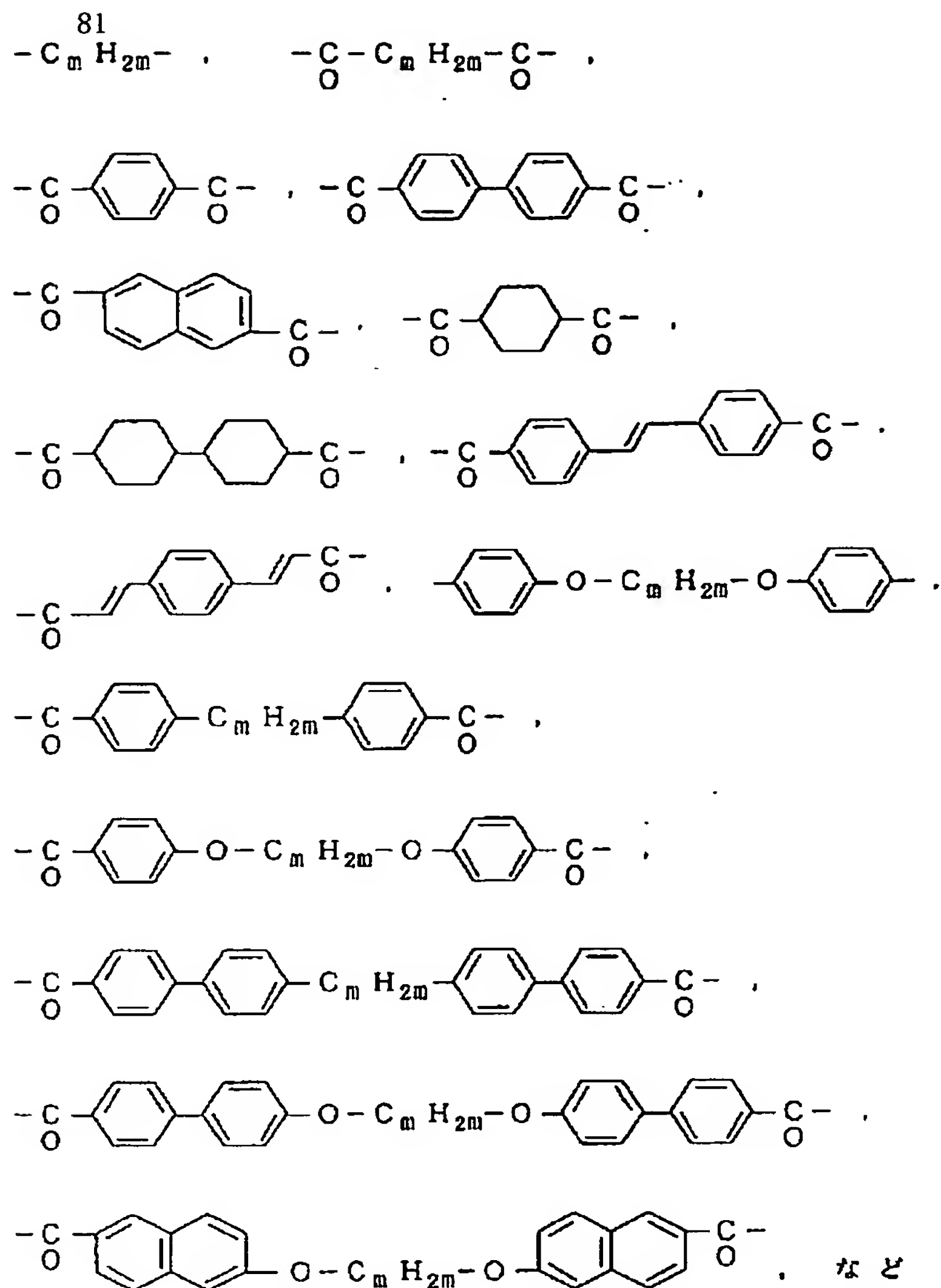
$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$  は以下の群より選  
ばれる同一もしくは異なる、一官能性もしくは二官能性  
の置換基。一官能性の置換基としては、

【0110】

【化84】

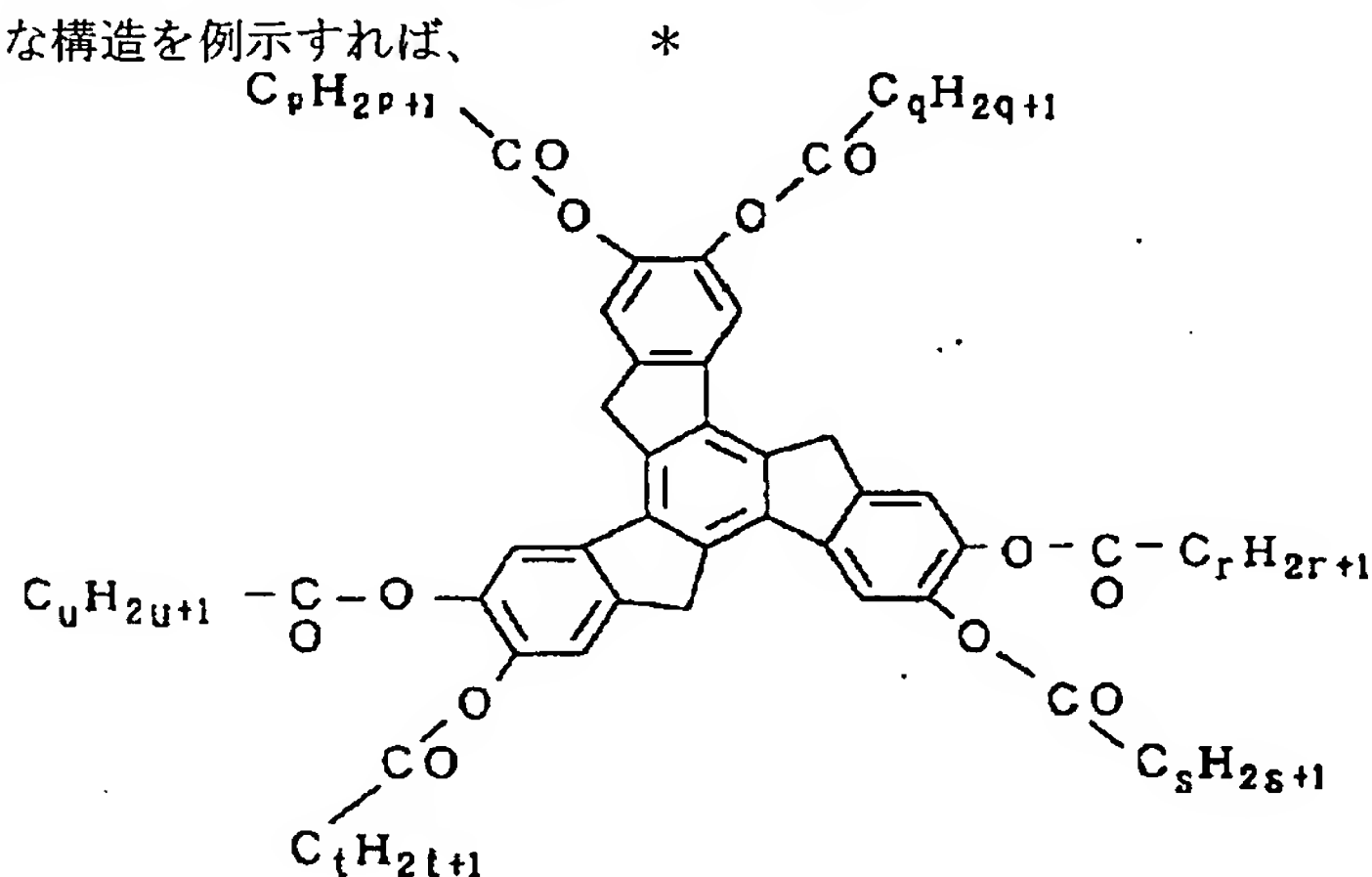






ただし、 $\text{C}_m$ 、 $\text{H}_{2m}$  は直鎖もしくは分岐のアルキレン鎖で、 $m$ は2以上16以下の整数、より好ましくは4以上12以下の整数。具体的な構造を例示すれば、

\* 【0112】  
【化86】



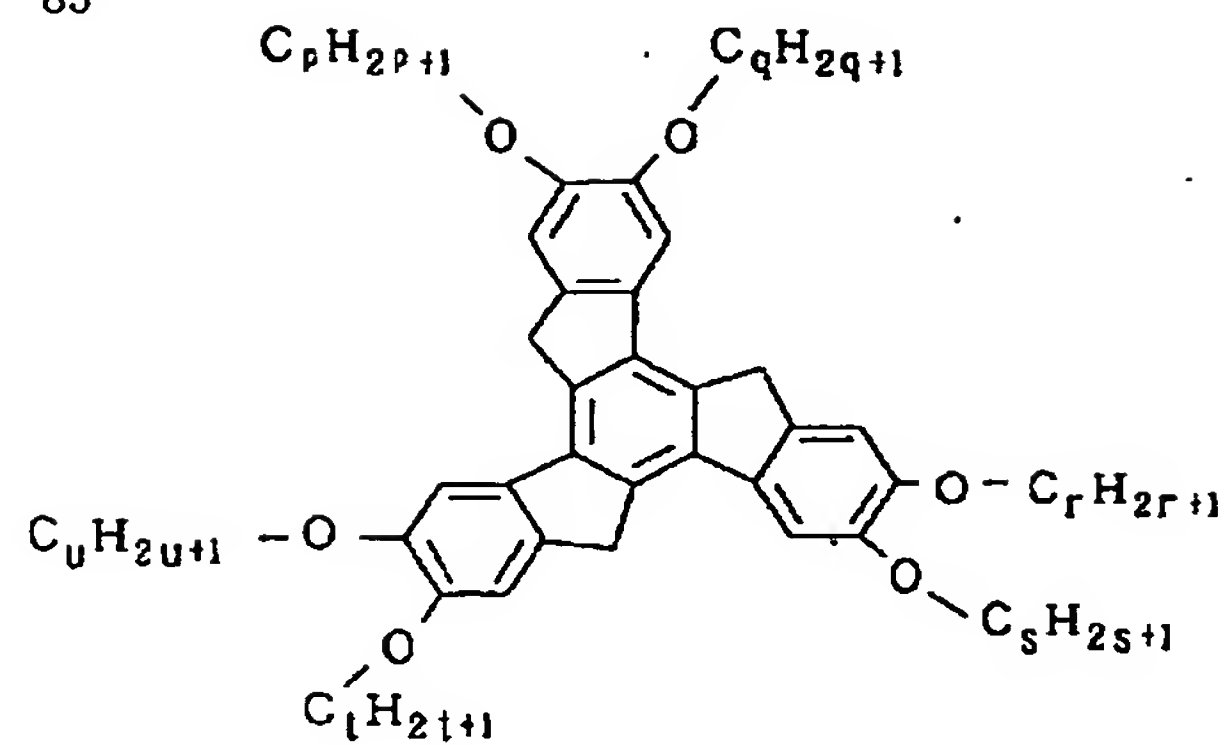
ただし、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ および $u$ は、1以上18以下の整数、より好ましくは3以上14以下の整数。

\* 【0113】  
【化87】

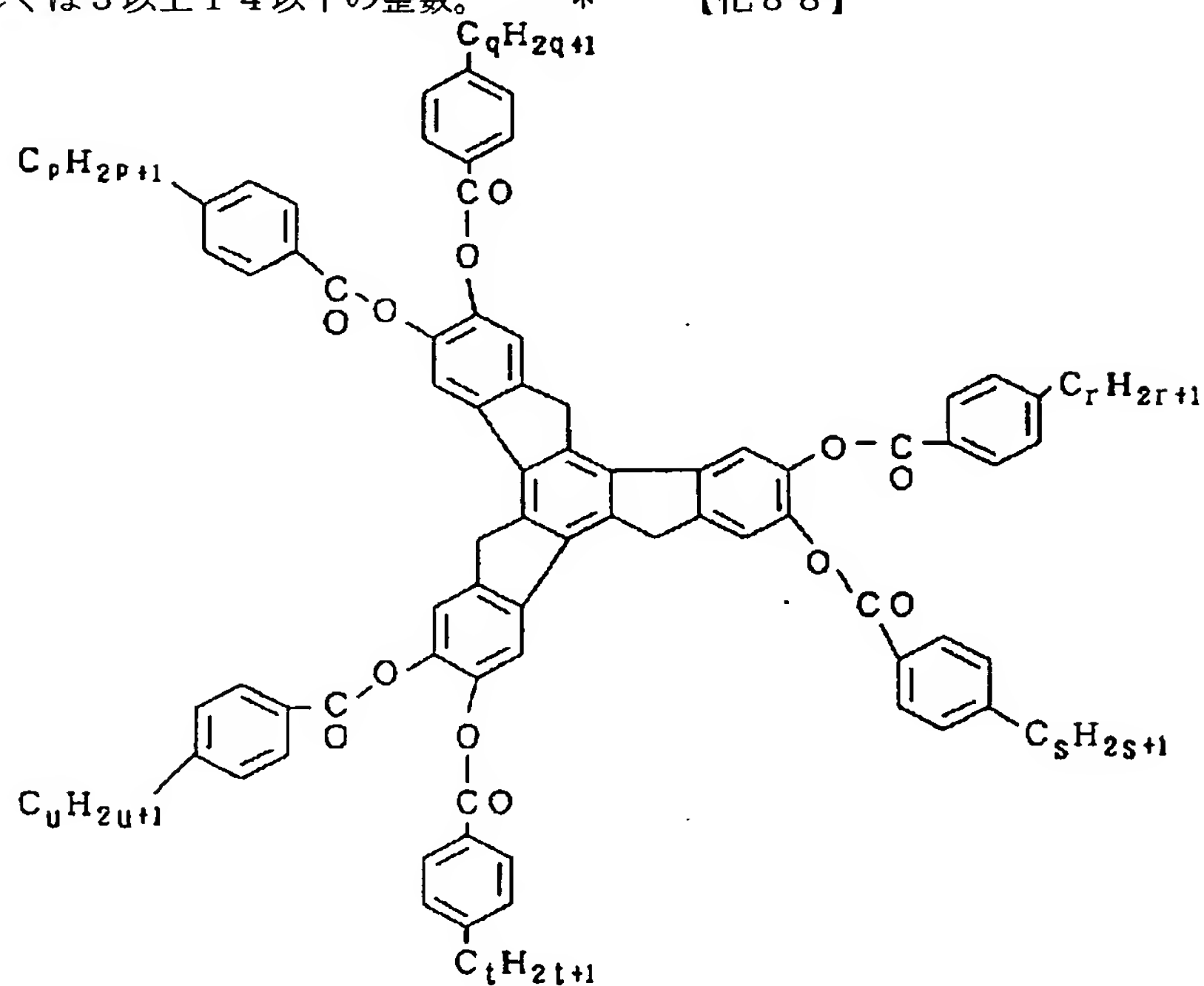
(42)

83

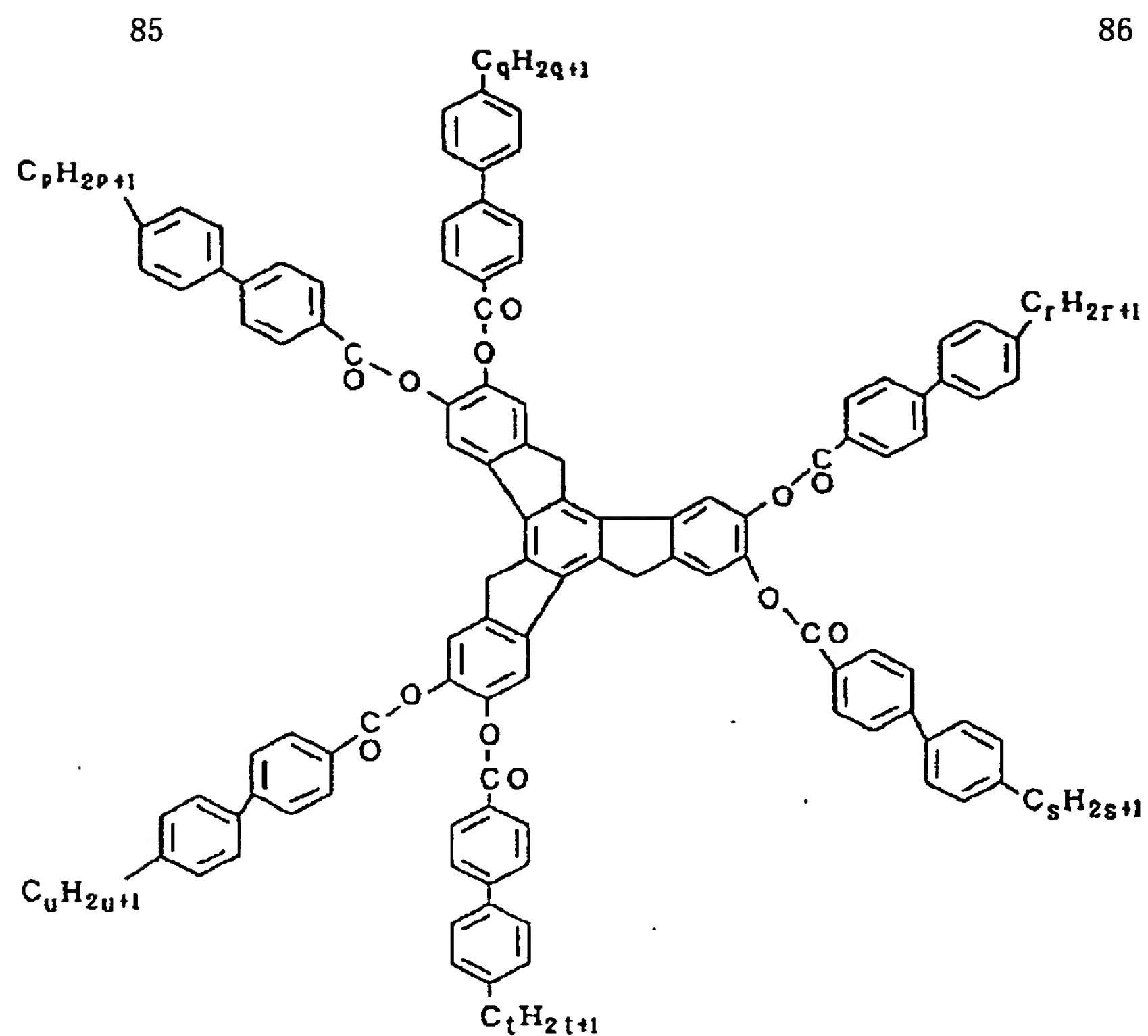
84



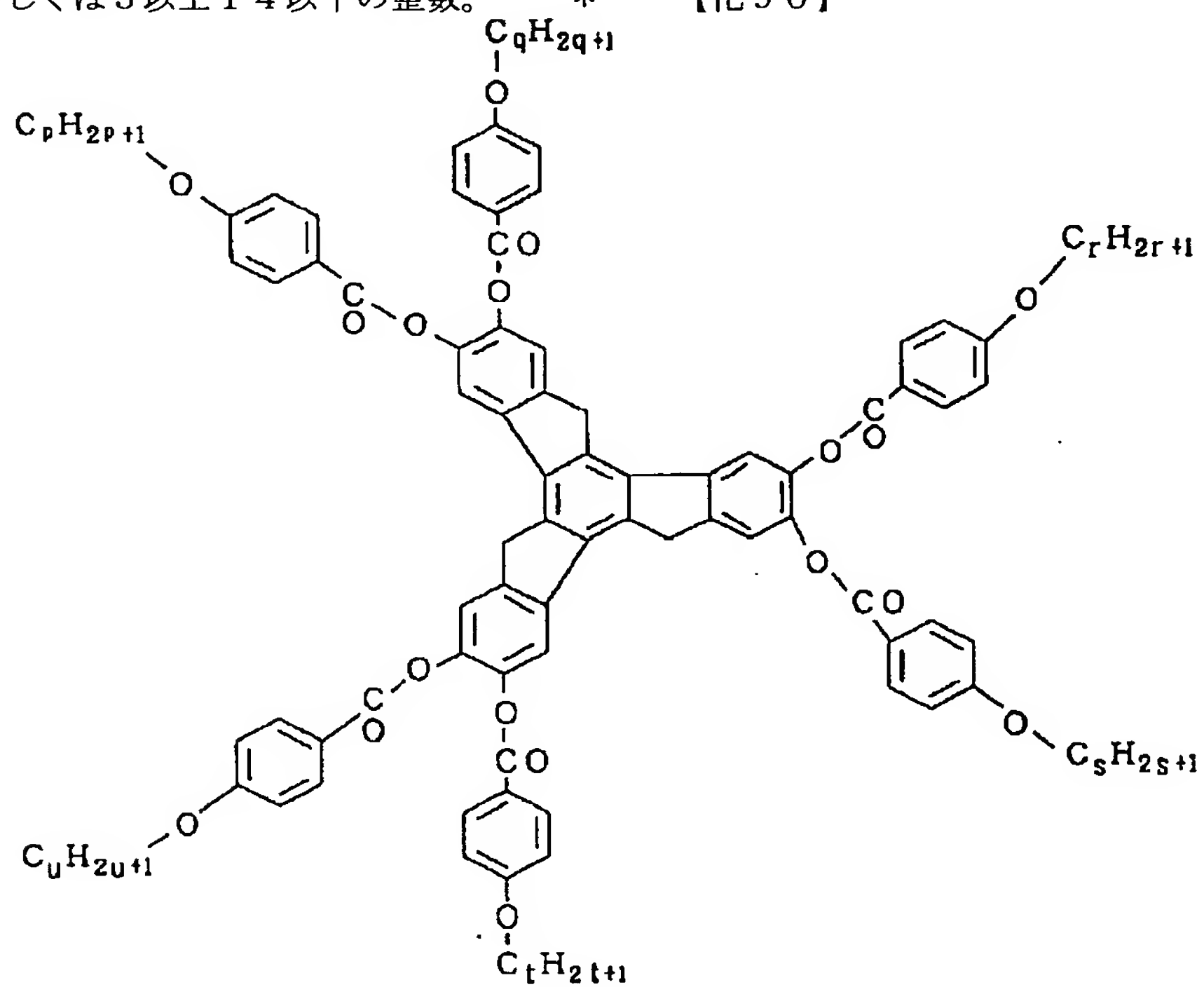
ただし、 $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$  および  $u$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 \* 【0114】  
\* 【化88】



ただし、 $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$  および  $u$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 【0115】  
【化89】



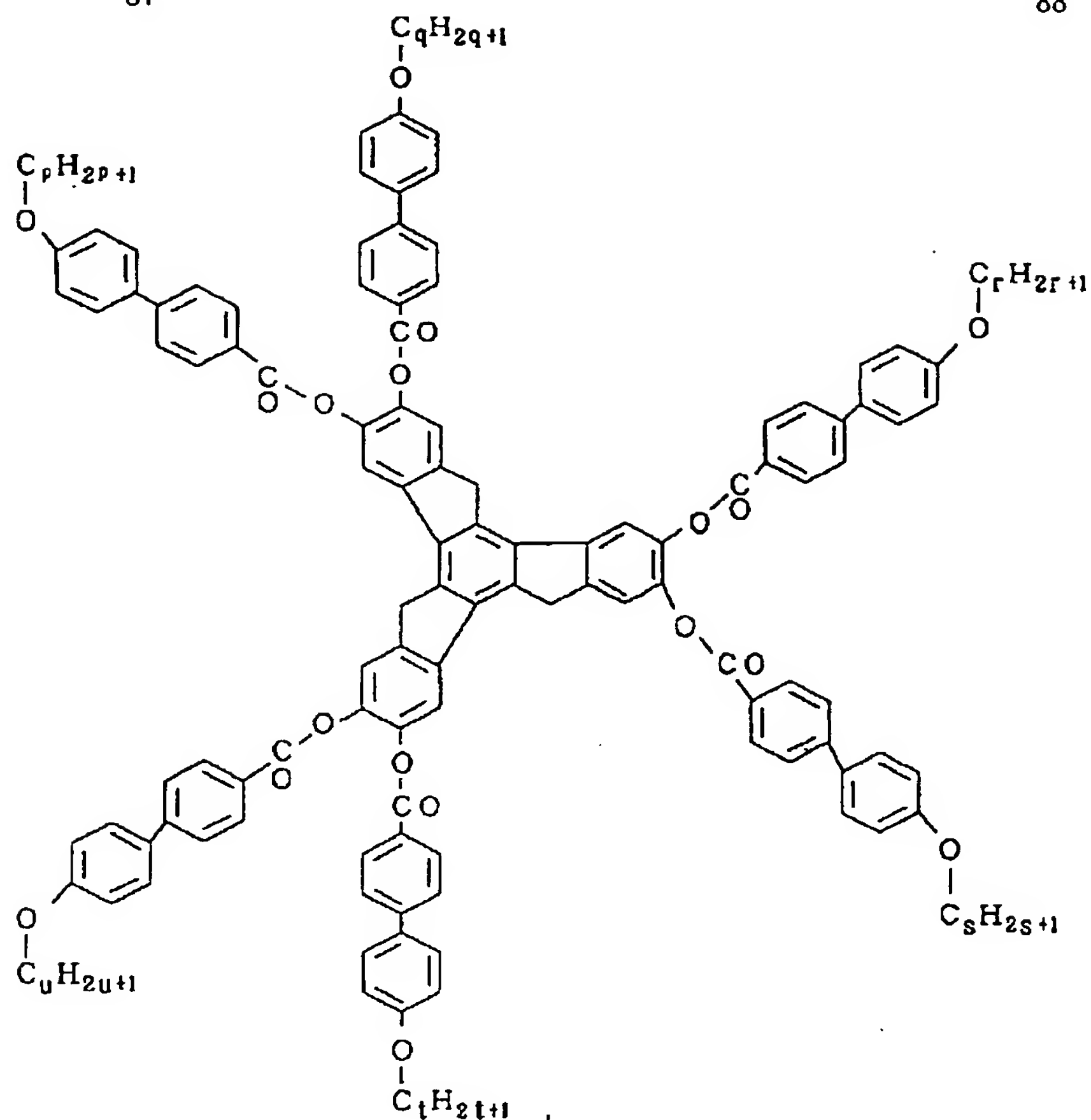
ただし、 $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$  および  $u$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 \* 【0116】  
\* 【化90】



ただし、 $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$  および  $u$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 【0117】  
【化91】

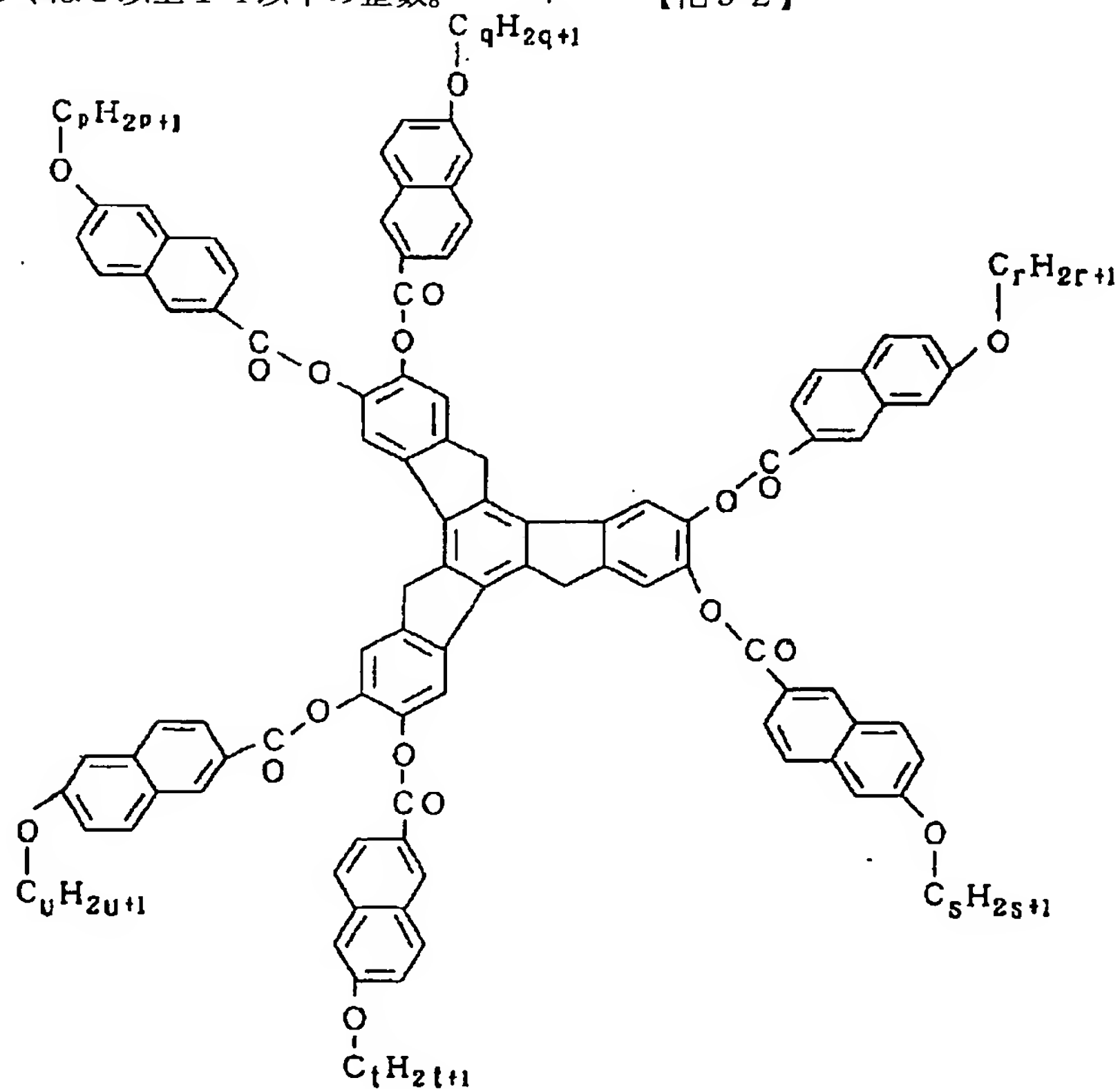
87

88



ただし、 $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$  および  $u$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 \* 【0118】

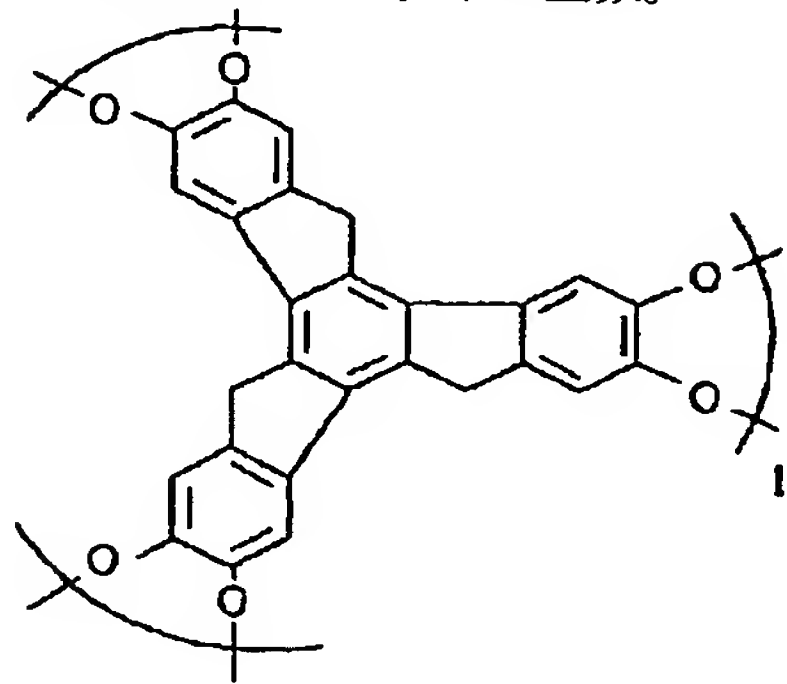
\* 【化92】





89

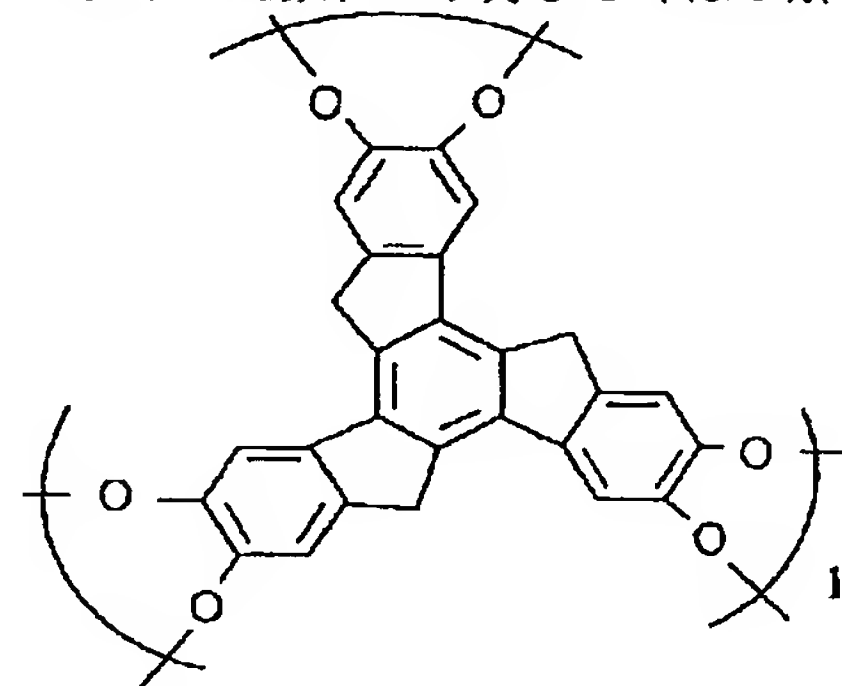
ただし、 $p, q, r, s, t$  および  $u$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。



で表される組成物。カッコ横の数字はモル組成比を表す。

$$0 \leq x \leq 6, 0 \leq y \leq 6.$$

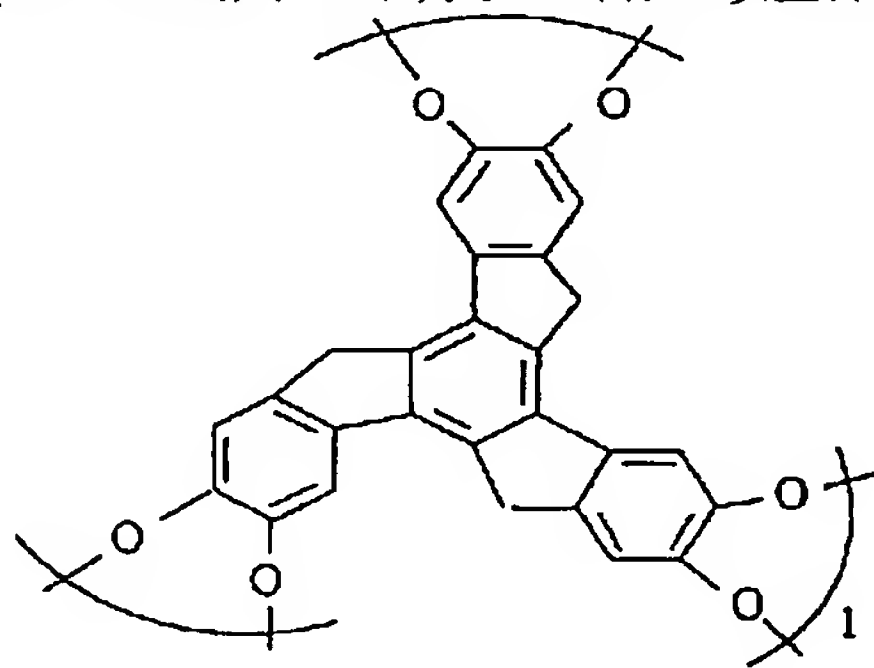
$p, q, r$  は 1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 ※



で表される組成物。カッコ横の数字はモル組成比を表す。

$$0 \leq x \leq 6.$$

$p, q$  は 1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 ★30



で表される組成物。カッコ横の数字はモル組成比を表す。

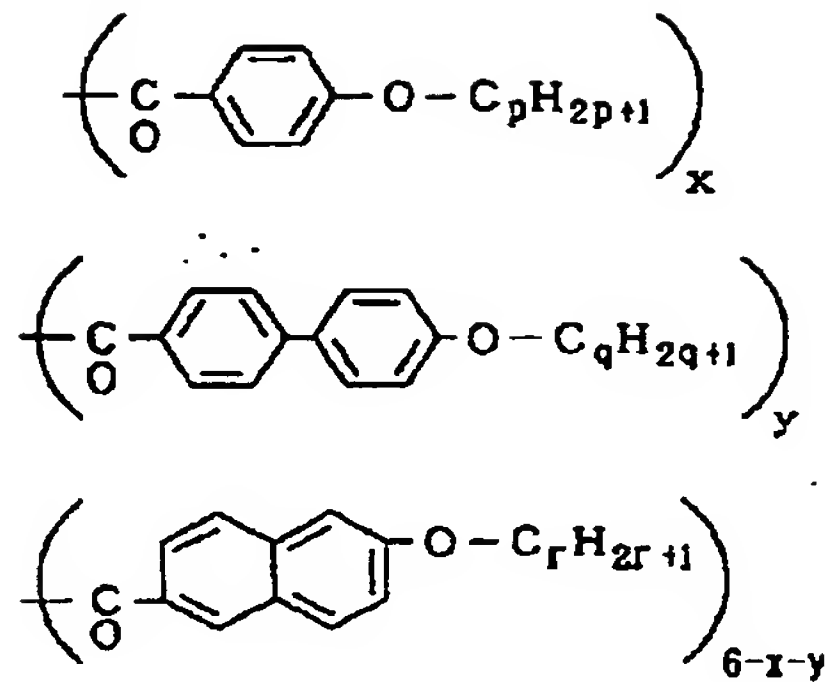
$$0 \leq x \leq 6, 0 \leq y \leq 6.$$

$p, q, r$  は 1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3

90

\* 【0119】

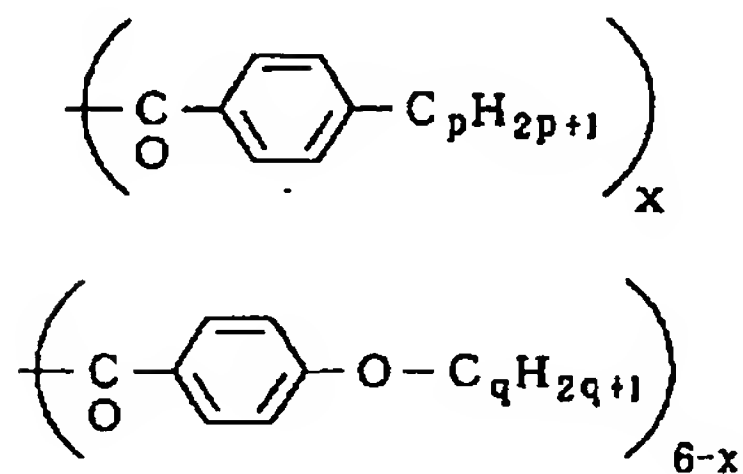
【化93】



※ 以上 14 以下の整数。

【0120】

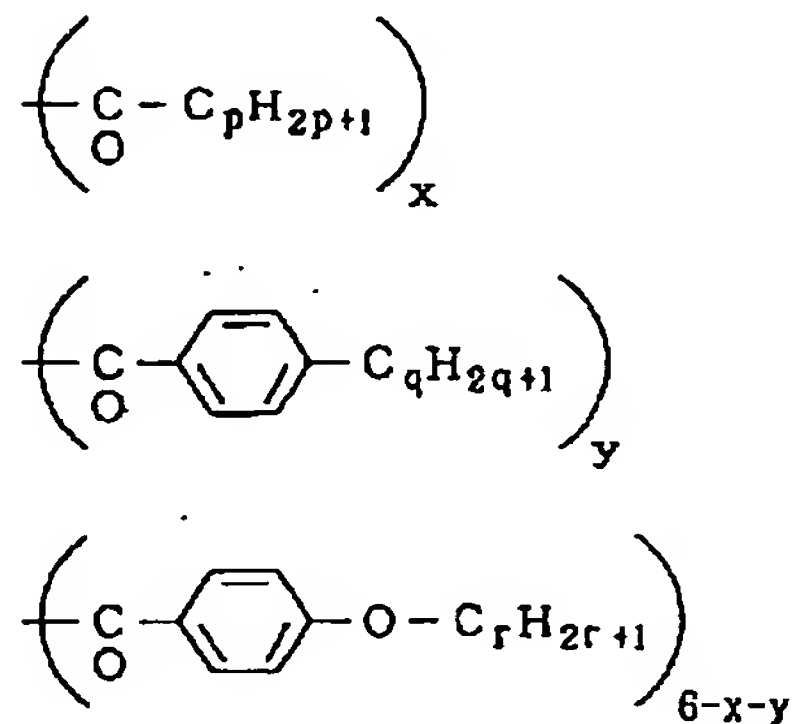
【化94】



★ 14 以下の整数。

【0121】

【化95】



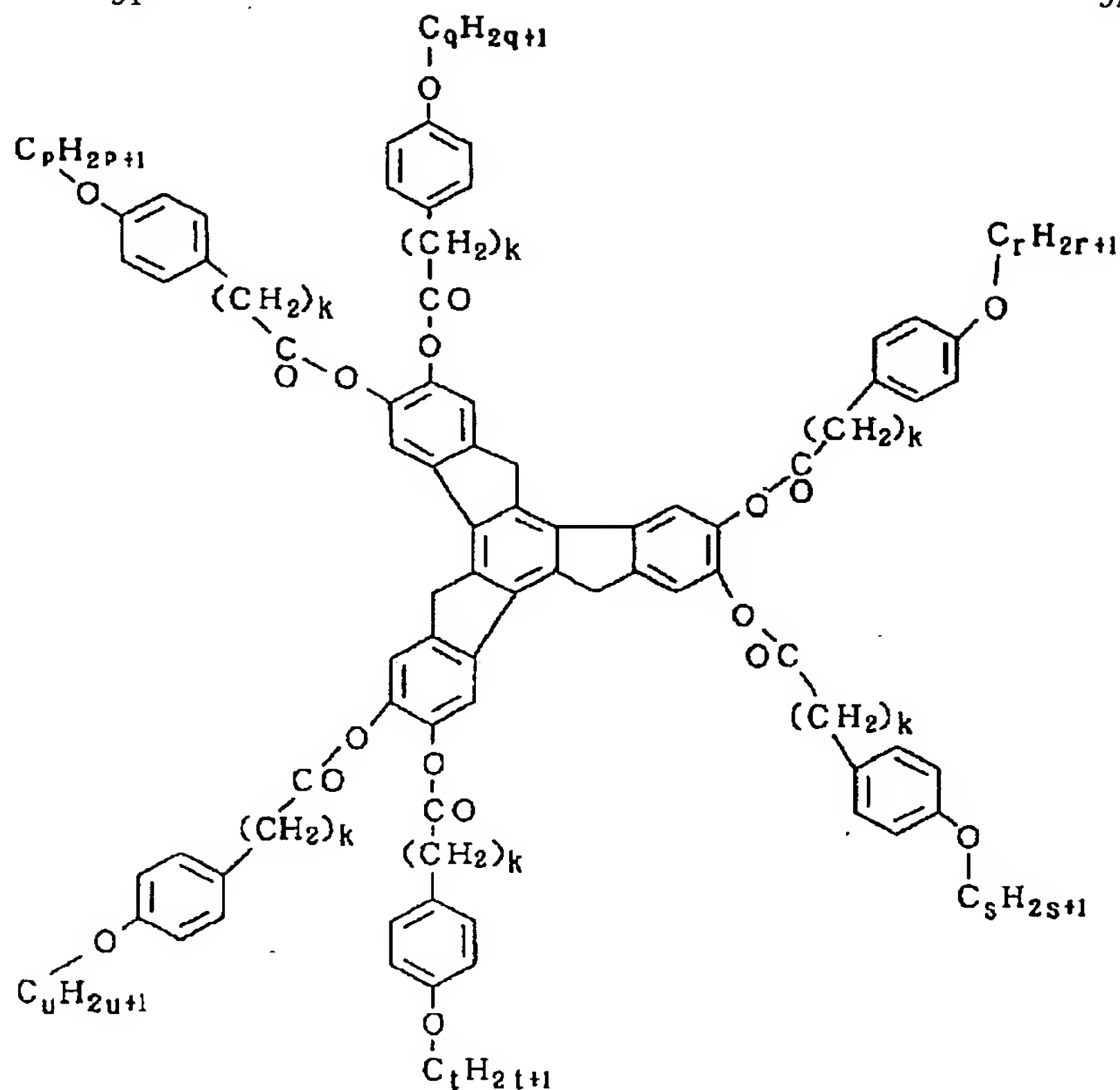
以上 14 以下の整数。

【0122】

【化96】

91

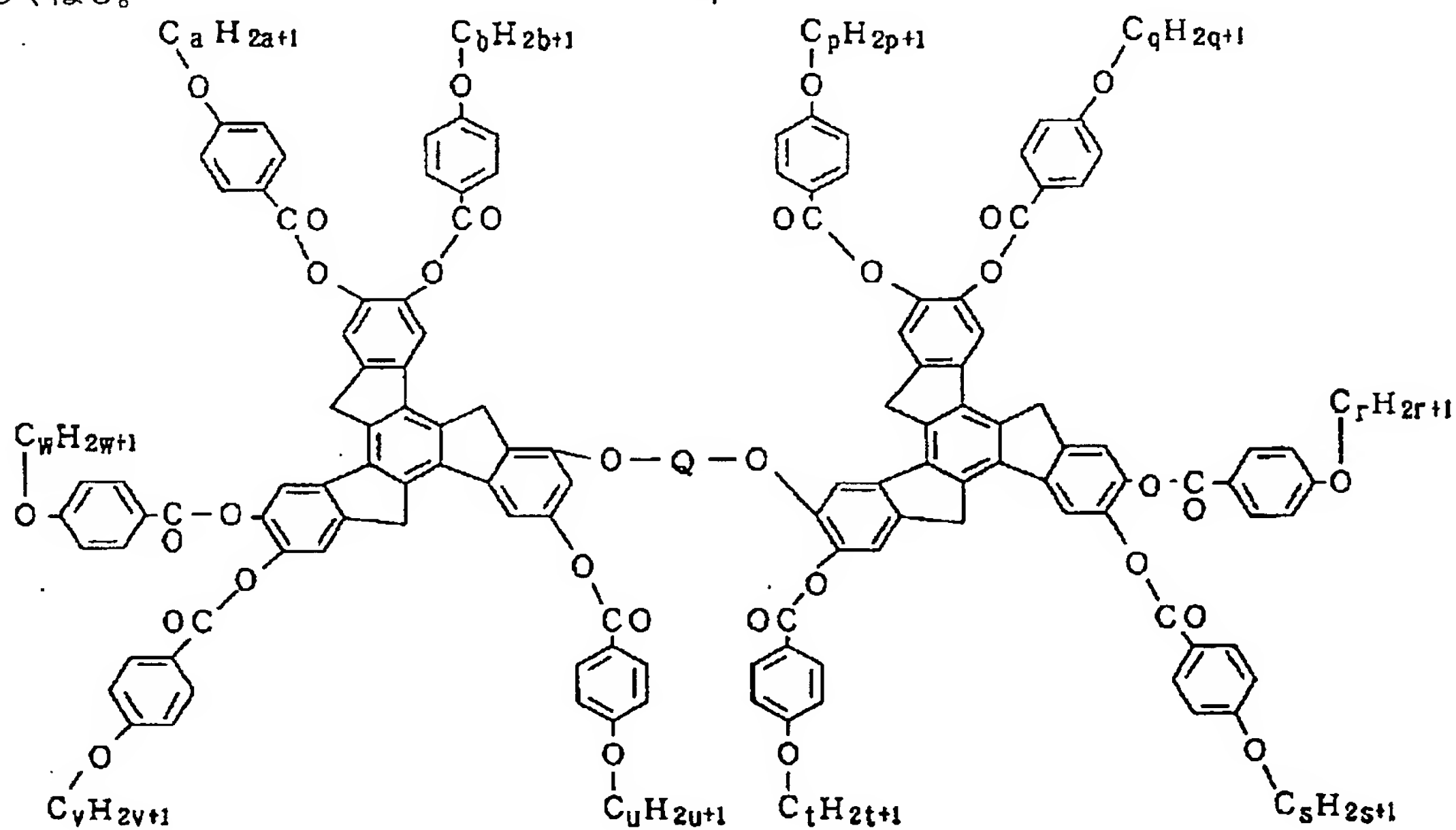
92



ただし、 $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$  および  $u$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数、 $k$  は 1, 2 もしくは 3。

\* 【0123】  
【化97】

\*

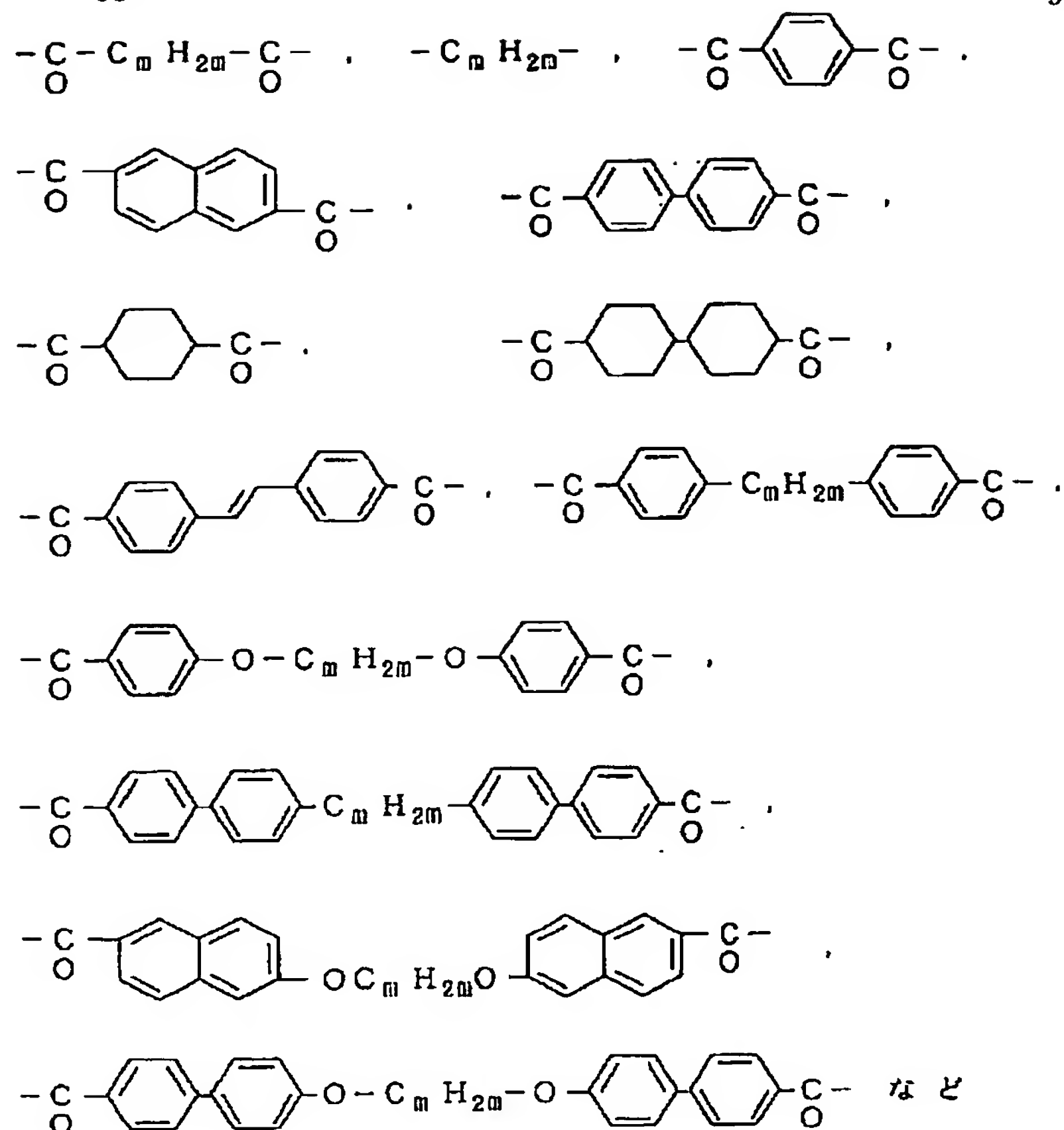


ただし、 $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$ ,  $u$ ,  $v$ ,  $w$ ,  $a$  および  $b$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 $Q$  は、

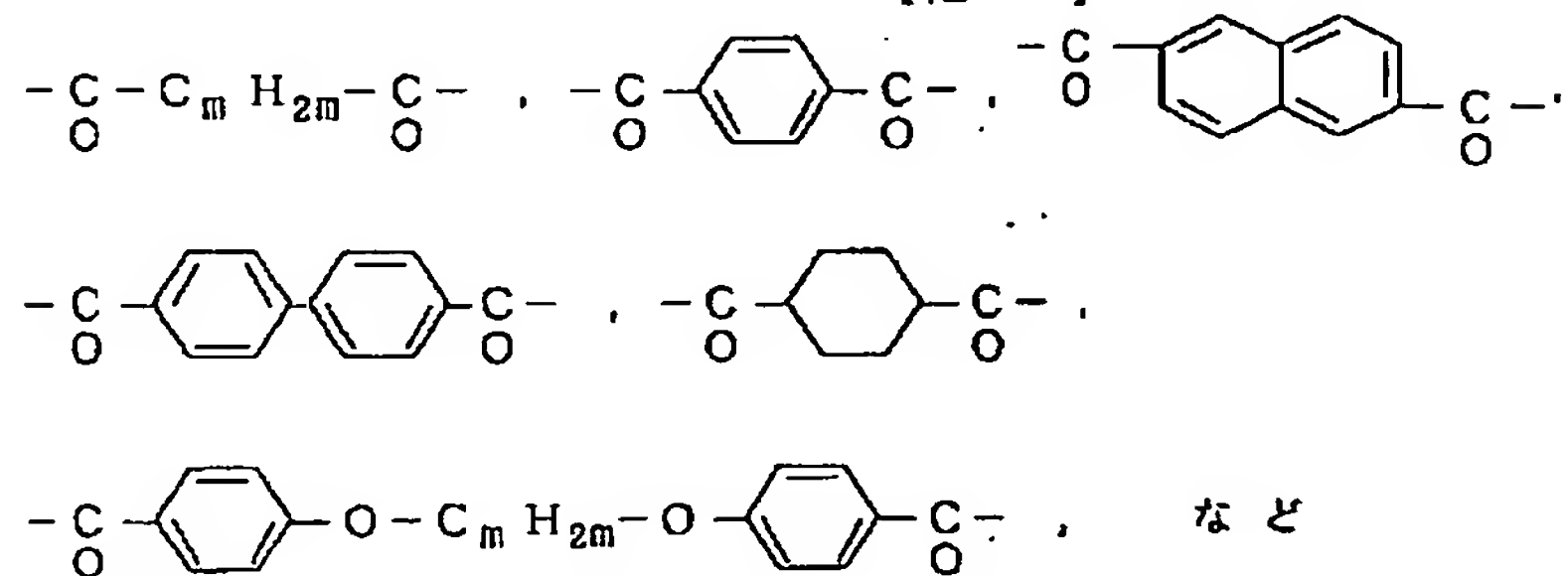
【0124】  
【化98】

93

94

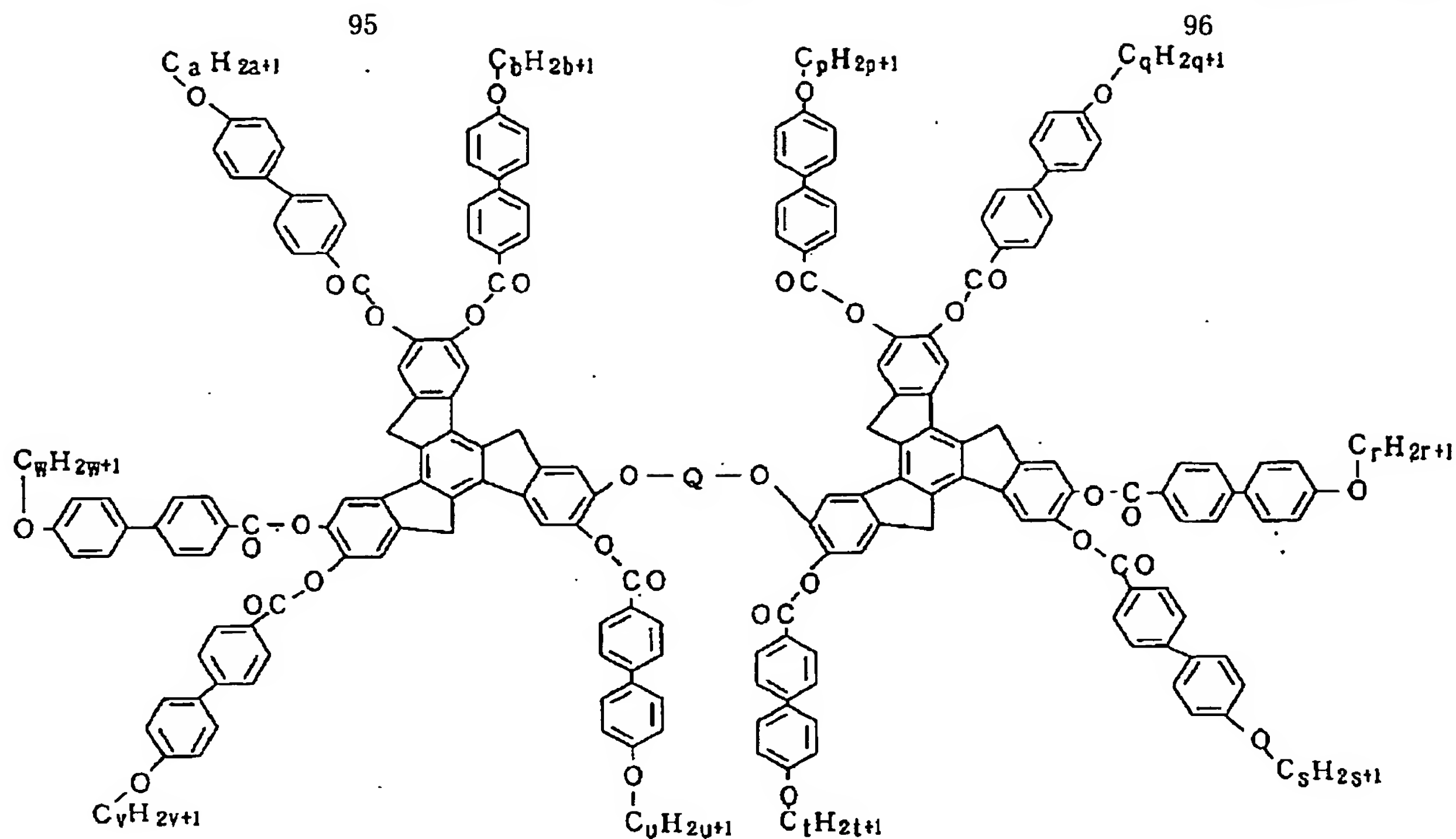


ただし、 $m$ は2以上16以下の整数。より好ましくはQ \* 【0125】  
 は、 \* 【化99】



ただし、 $m$ は2以上16以下の整数、さらに好ましくは  
 4以上12以下の整数。

【0126】  
 【化100】

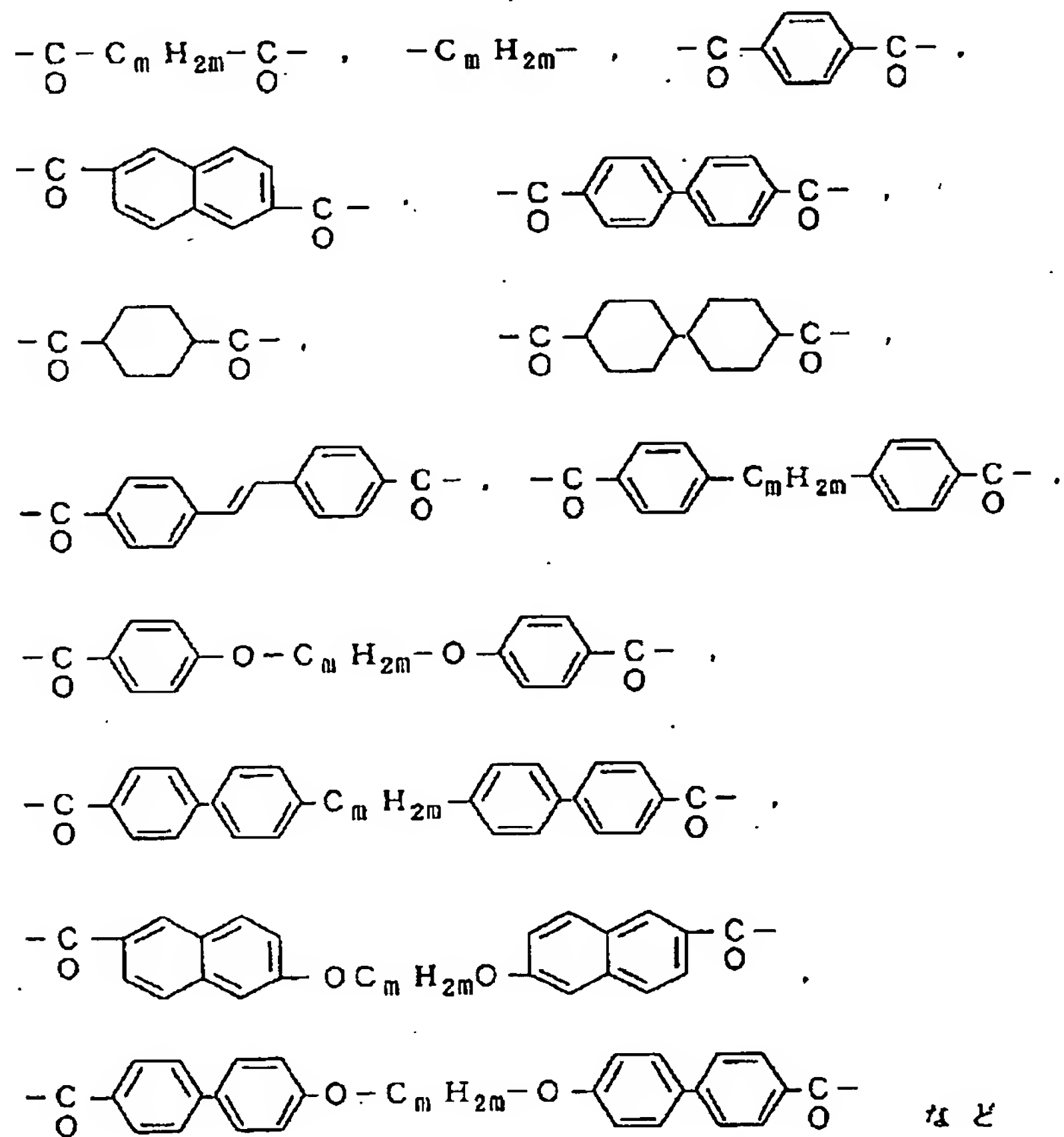


ただし、p, q, r, s, t, u, v, w, a および b  
は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14  
以下の整数。Q は、

\* 【0 1 2 7】

【化 1 0 1】

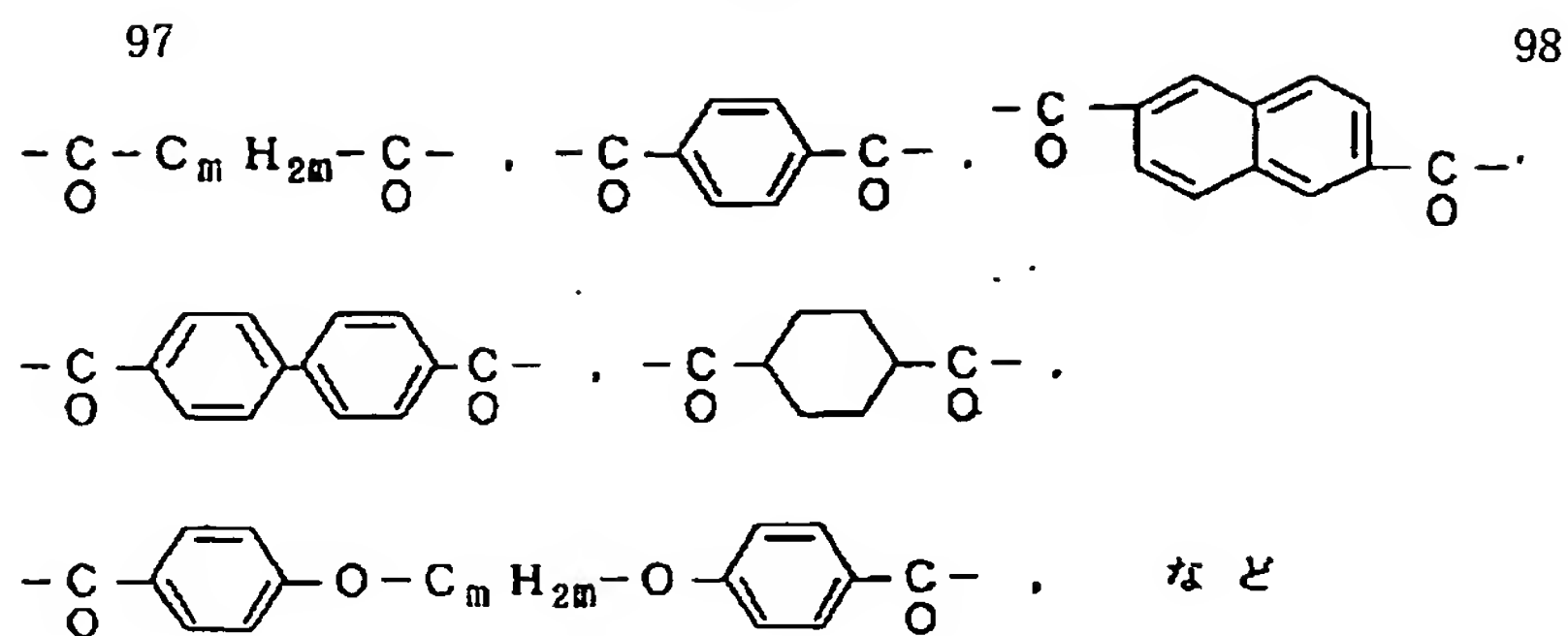
\*



ただし、m は 2 以上 16 以下の整数。より好ましくは Q  
は、

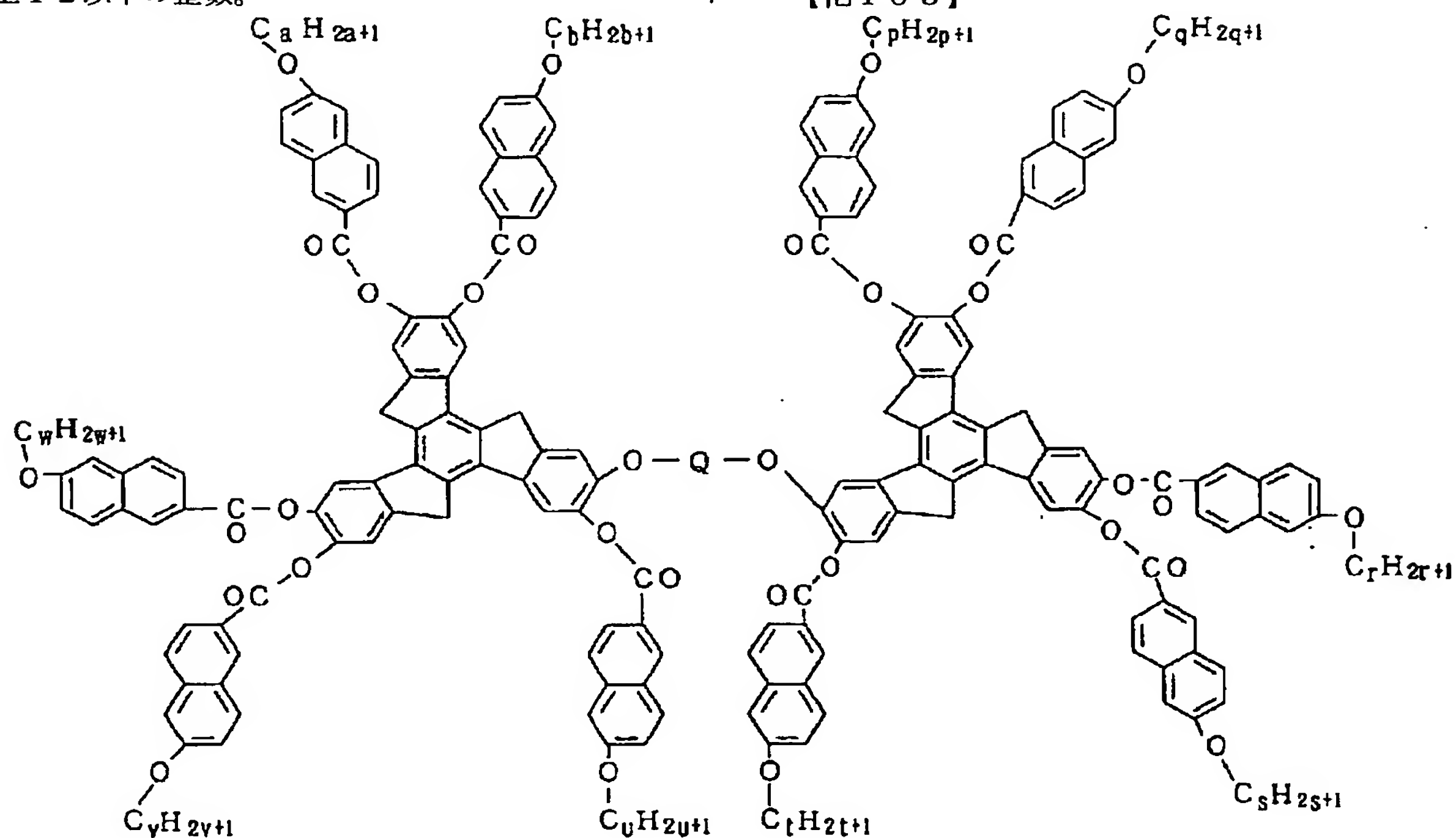
【0 1 2 8】

50 【化 1 0 2】



ただし、 $m$ は2以上16以下の整数、さらに好ましくは 10\* 【0129】  
4以上12以下の整数。

\* 【化103】



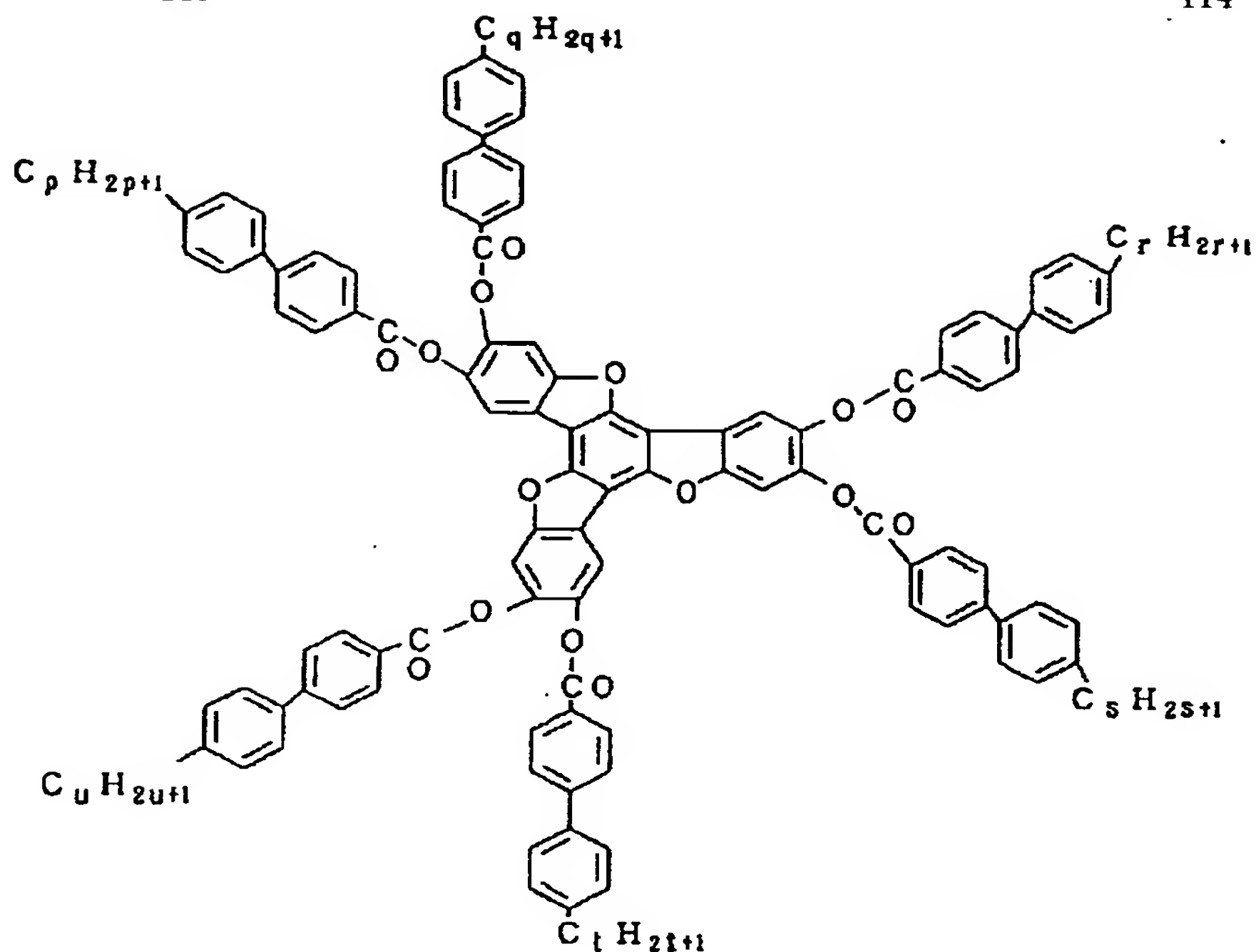
ただし、 $p, q, r, s, t, u, v, w, a$ および $b$   
は、1以上18以下の整数、より好ましくは3以上14  
以下の整数。 $Q$ は、

【0130】

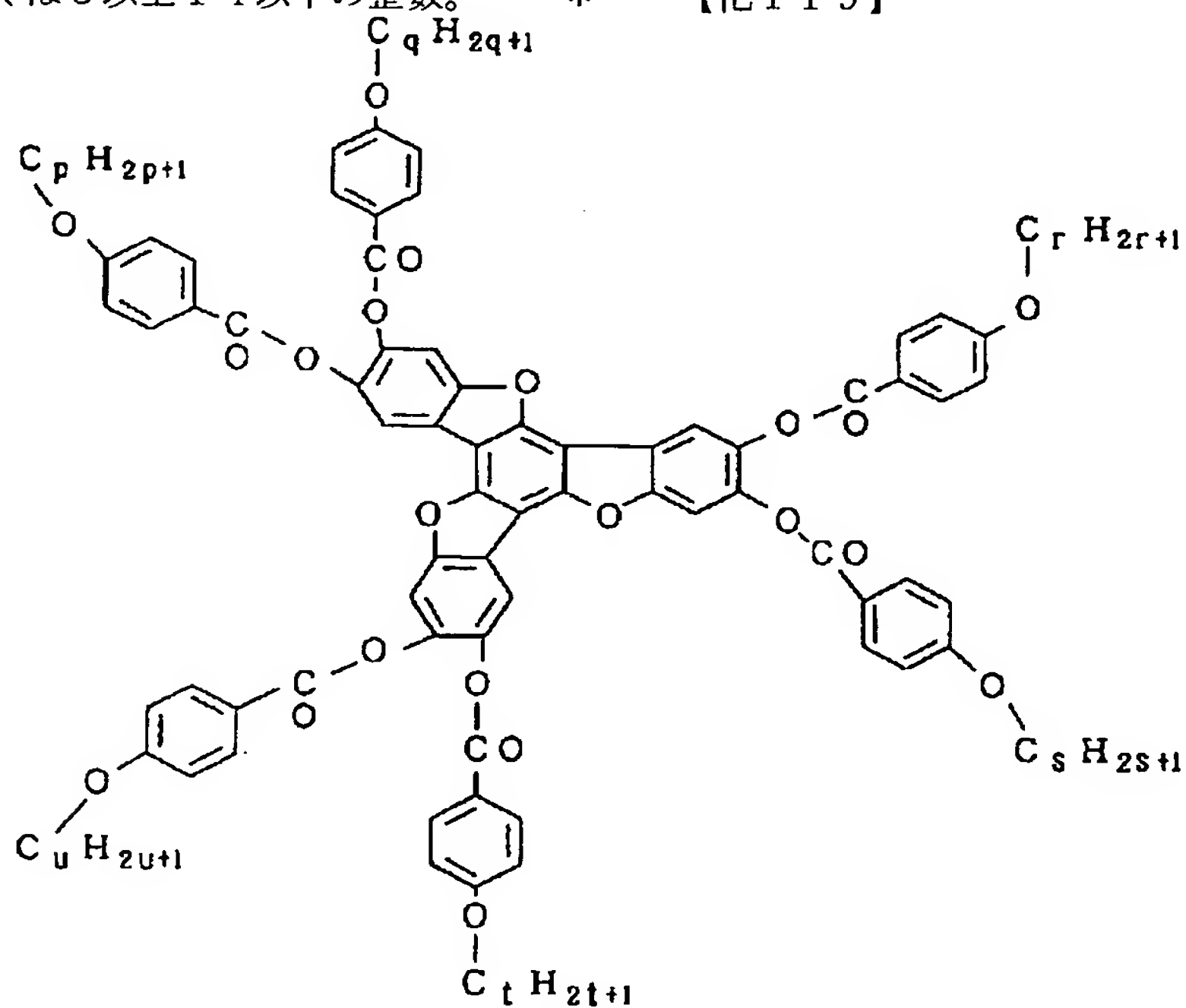
【化104】

113

114



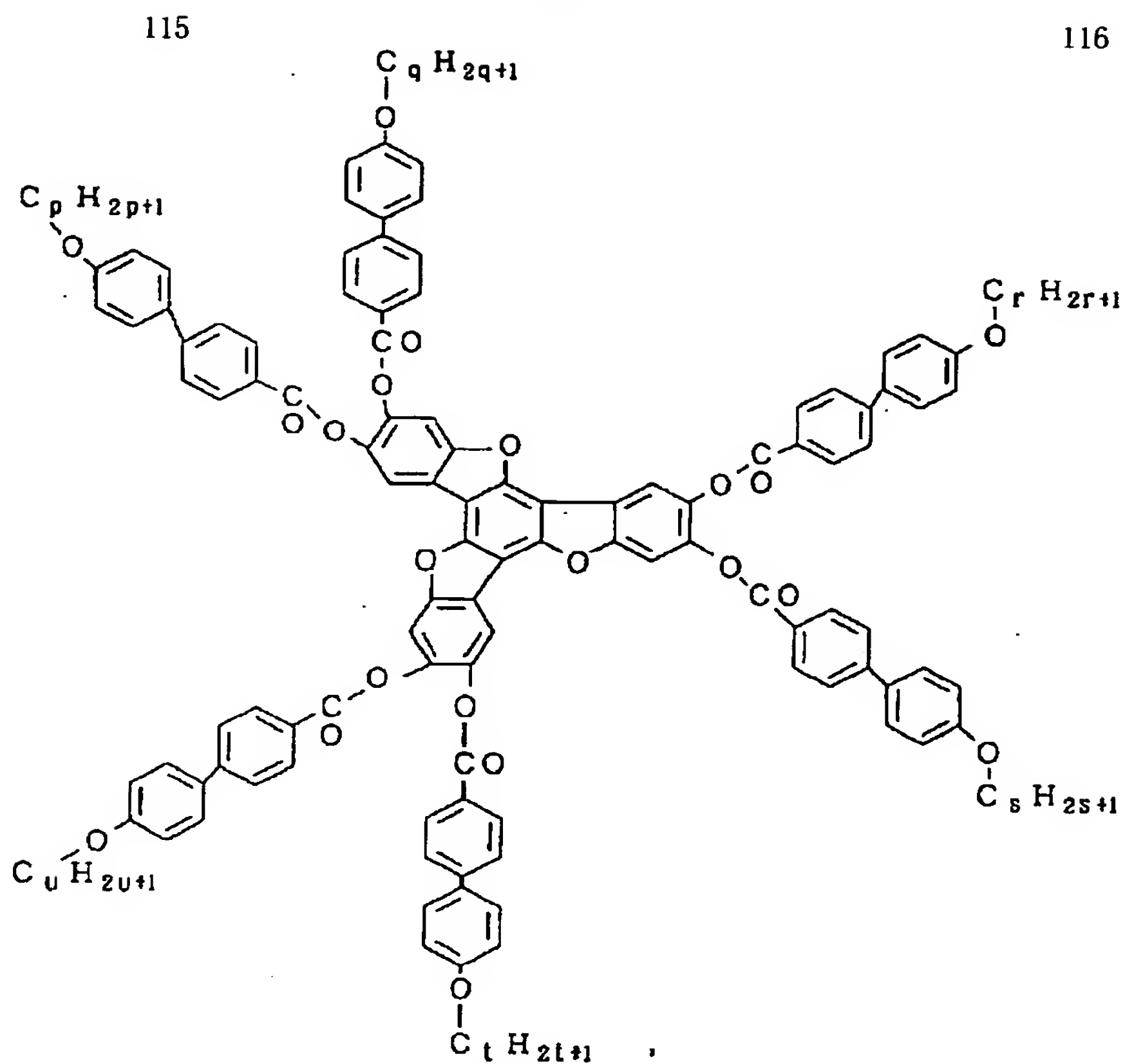
ただし、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ および $u$ は、1以上18以下 20\* 【0145】  
 下の整数、より好ましくは3以上14以下の整数。 \* 【化119】



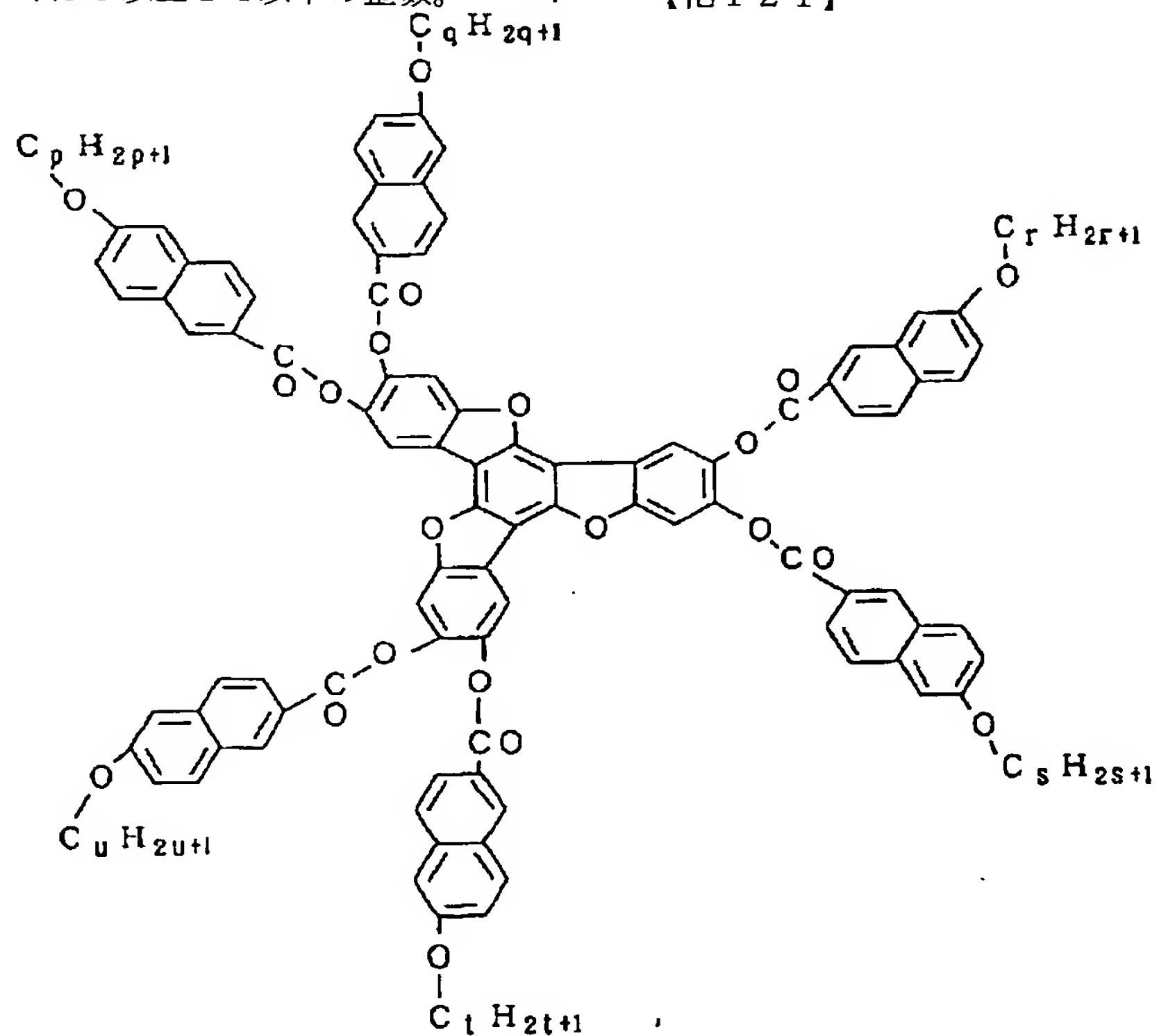
ただし、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ および $u$ は、1以上18以下  
 下の整数、より好ましくは3以上14以下の整数。

【0146】

【化120】

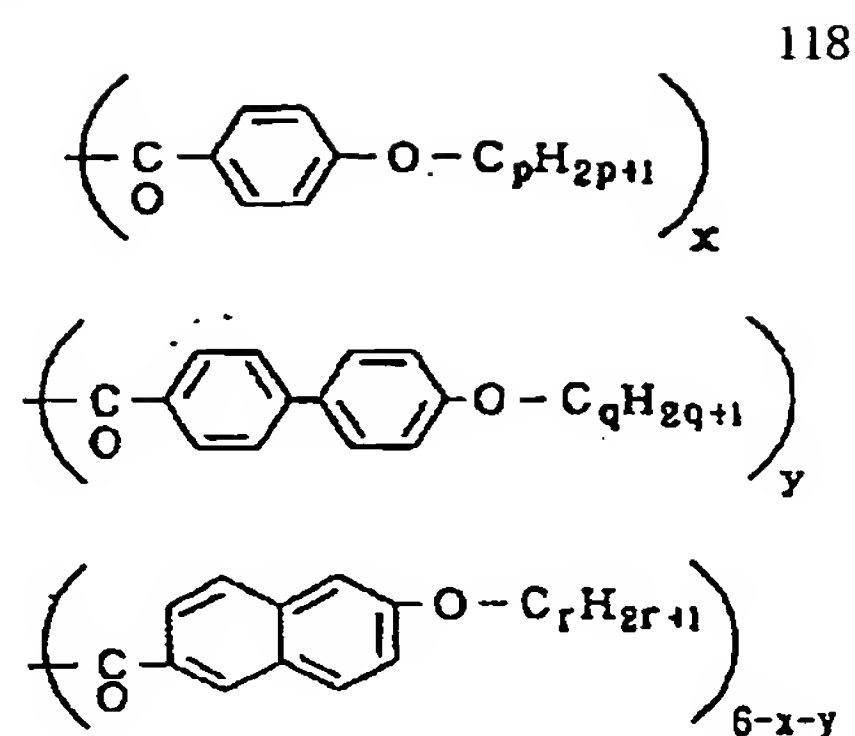
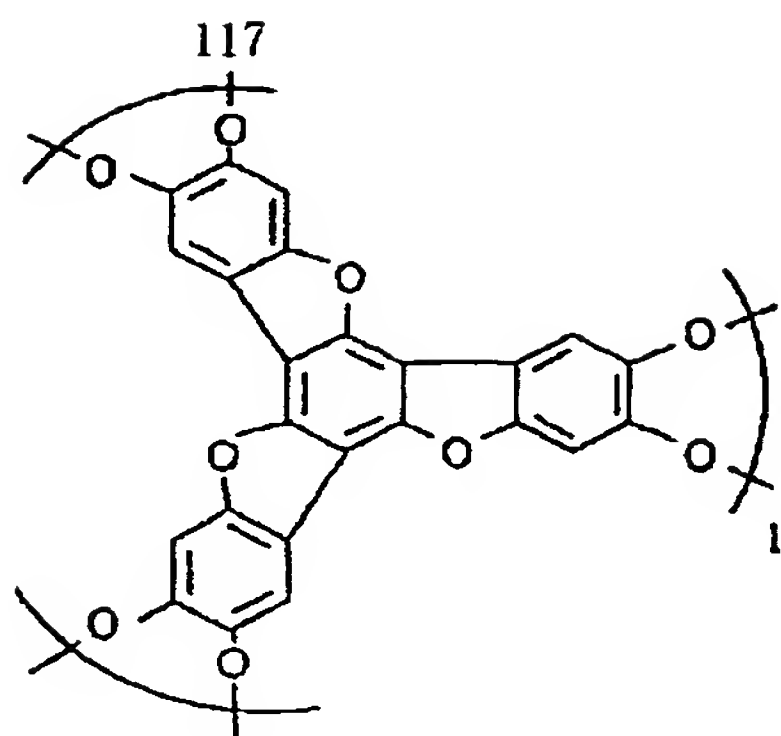


ただし、 $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$  および  $u$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 \* 【0147】  
\* 【化121】



ただし、 $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$  および  $u$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 【0148】  
【化122】





で表される組成物。カッコ横の数字はモル組成比を表す。

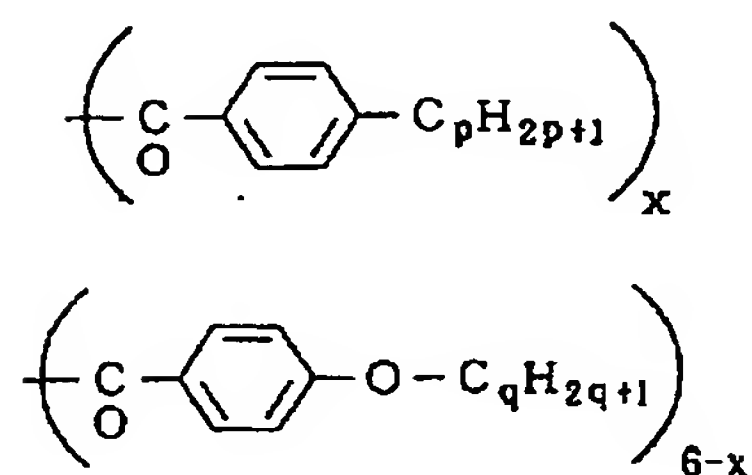
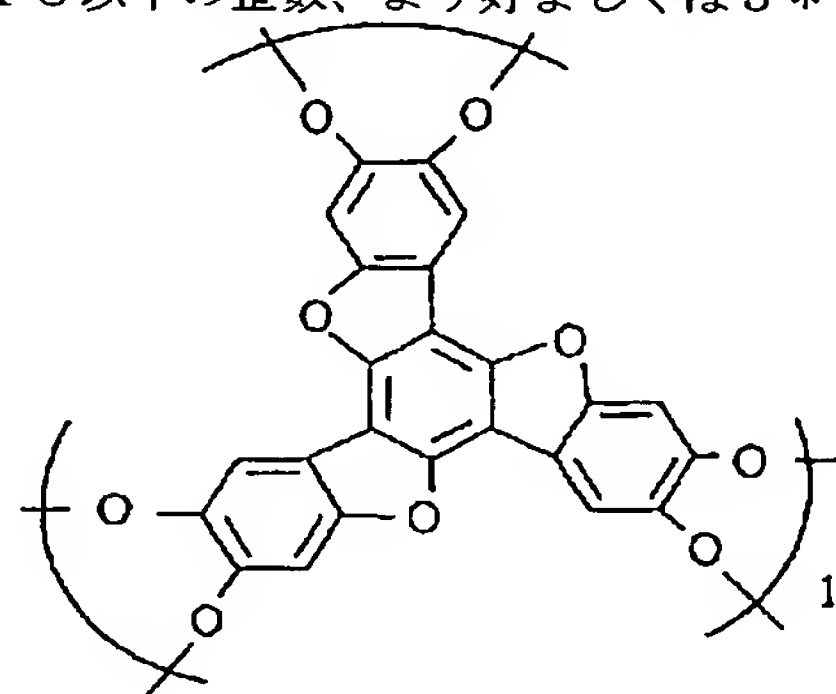
$$0 \leq x \leq 6, 0 \leq y \leq 6.$$

p, q, r は 1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 \*

\* 以上 1 4 以下の整数。

【0 1 4 9】

【化 1 2 3】



で表される組成物。カッコ横の数字はモル組成比を表す。

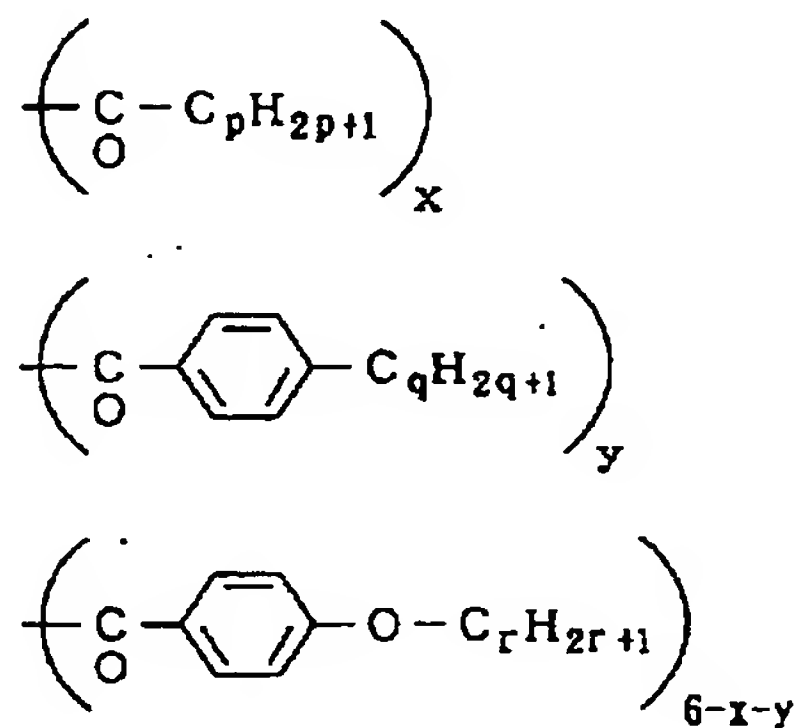
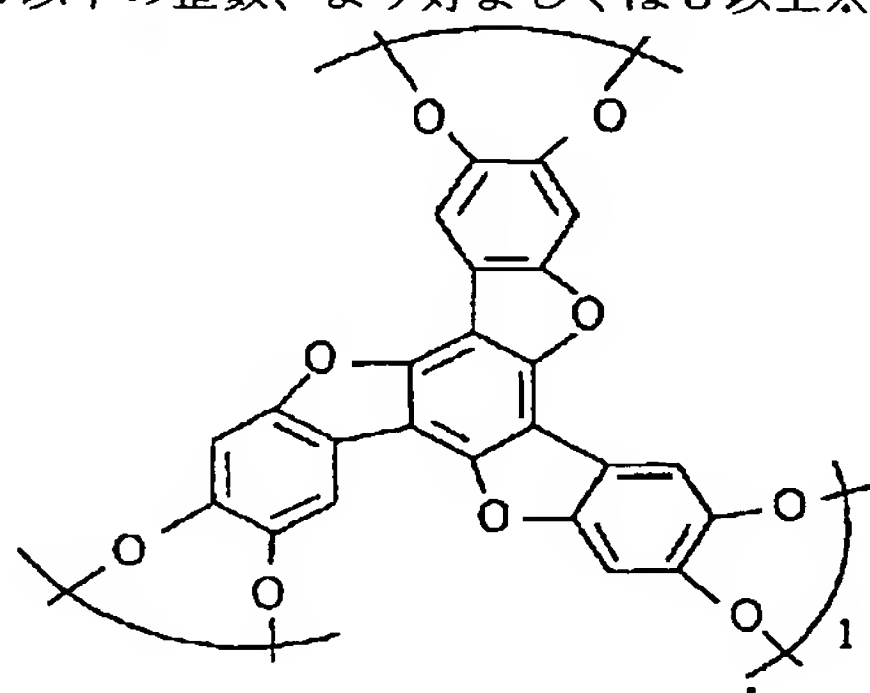
$$0 \leq x \leq 6.$$

p, q は 1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 ※

※ 1 4 以下の整数。

【0 1 5 0】

【化 1 2 4】



で表される組成物。カッコ横の数字はモル組成比を表す。

$$0 \leq x \leq 6, 0 \leq y \leq 6.$$

p, q, r は 1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3

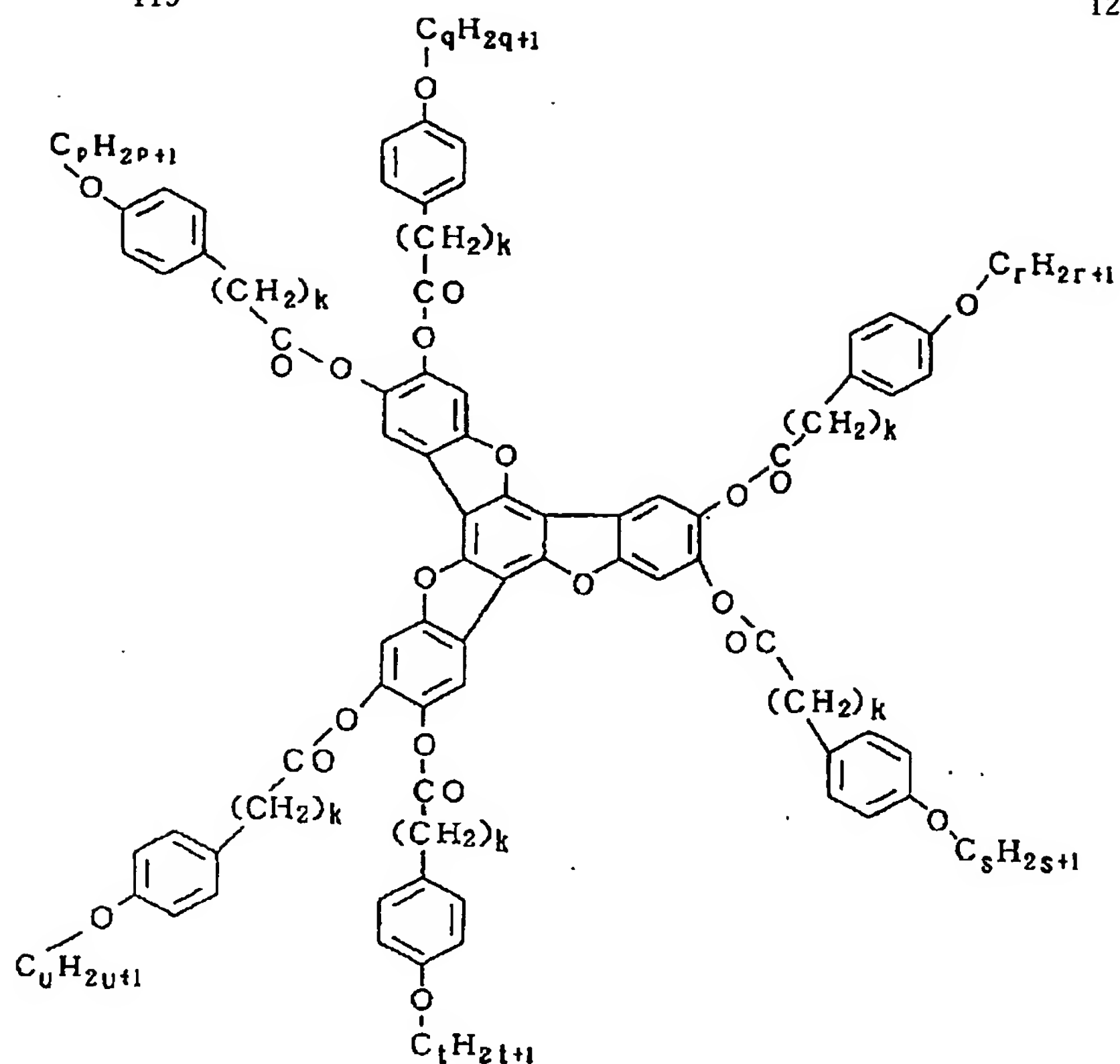
40 以上 1 4 以下の整数。

【0 1 5 1】

【化 1 2 5】

119

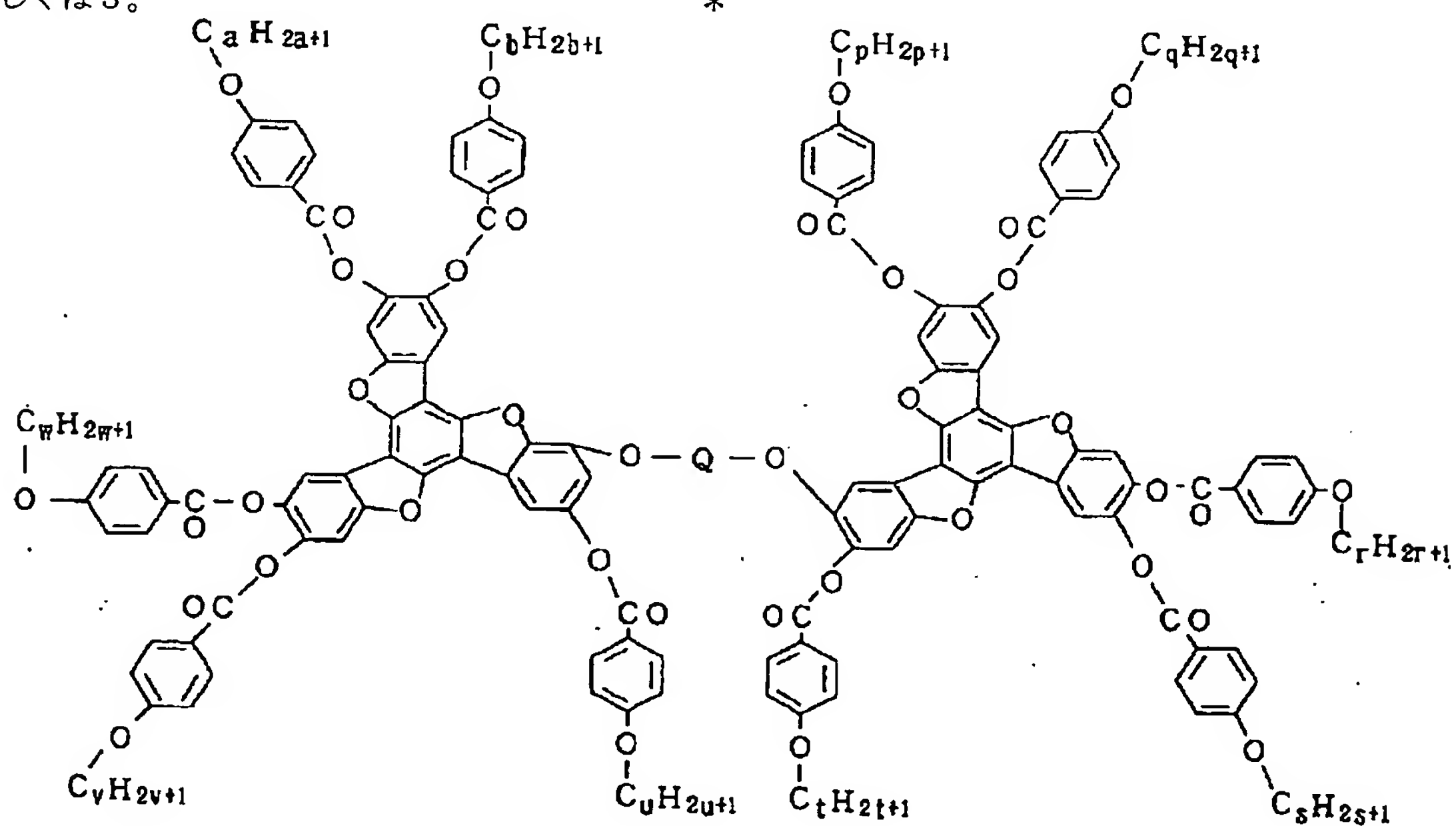
120



ただし、 $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$  および  $u$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数、 $k$  は 1, 2 もしくは 3。

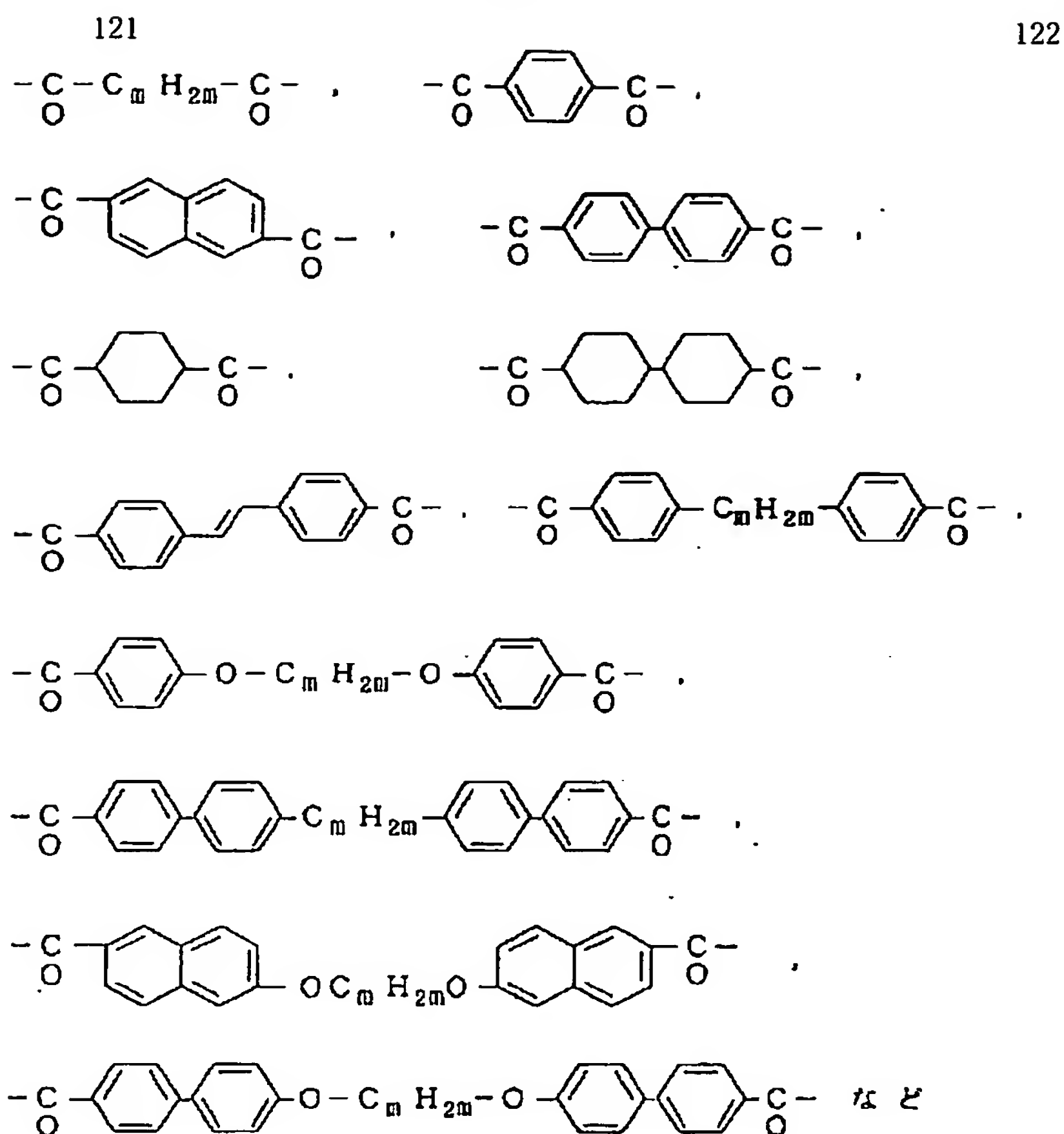
\* 【0152】  
【化126】

\*

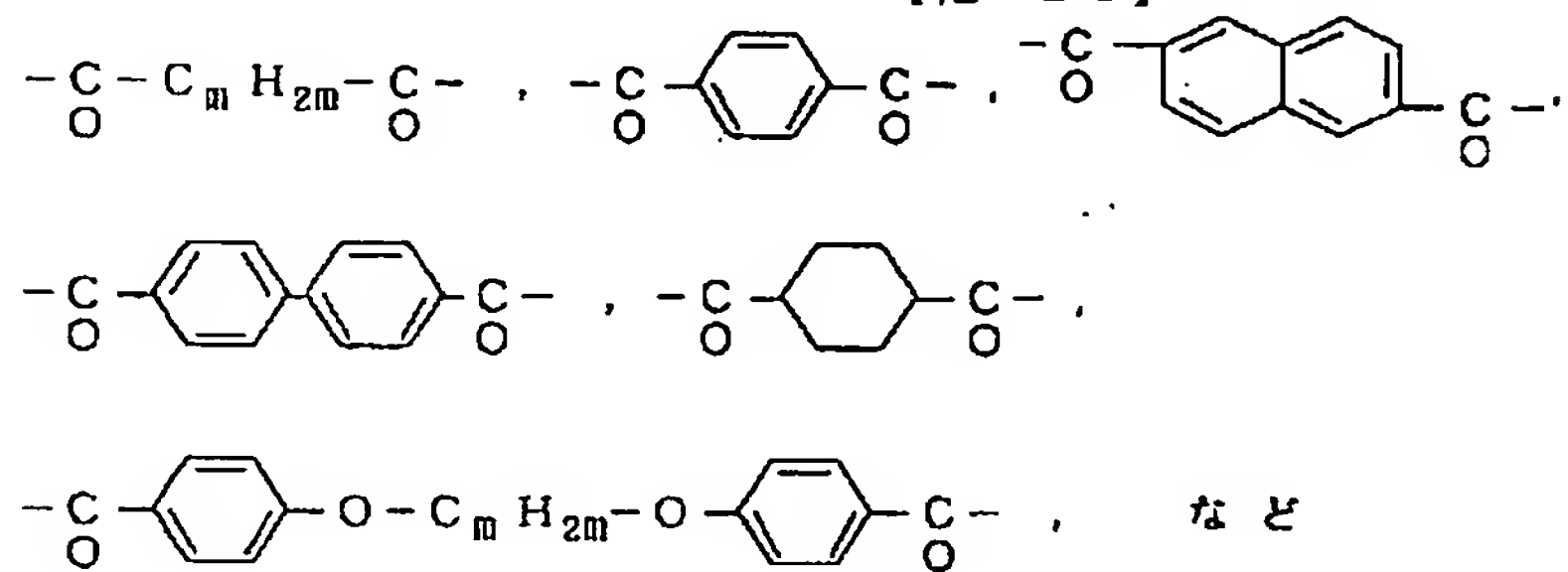


ただし、 $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$ ,  $u$ ,  $v$ ,  $w$ ,  $a$  および  $b$  は、1 以上 18 以下の整数、より好ましくは 3 以上 14 以下の整数。 $Q$  は、

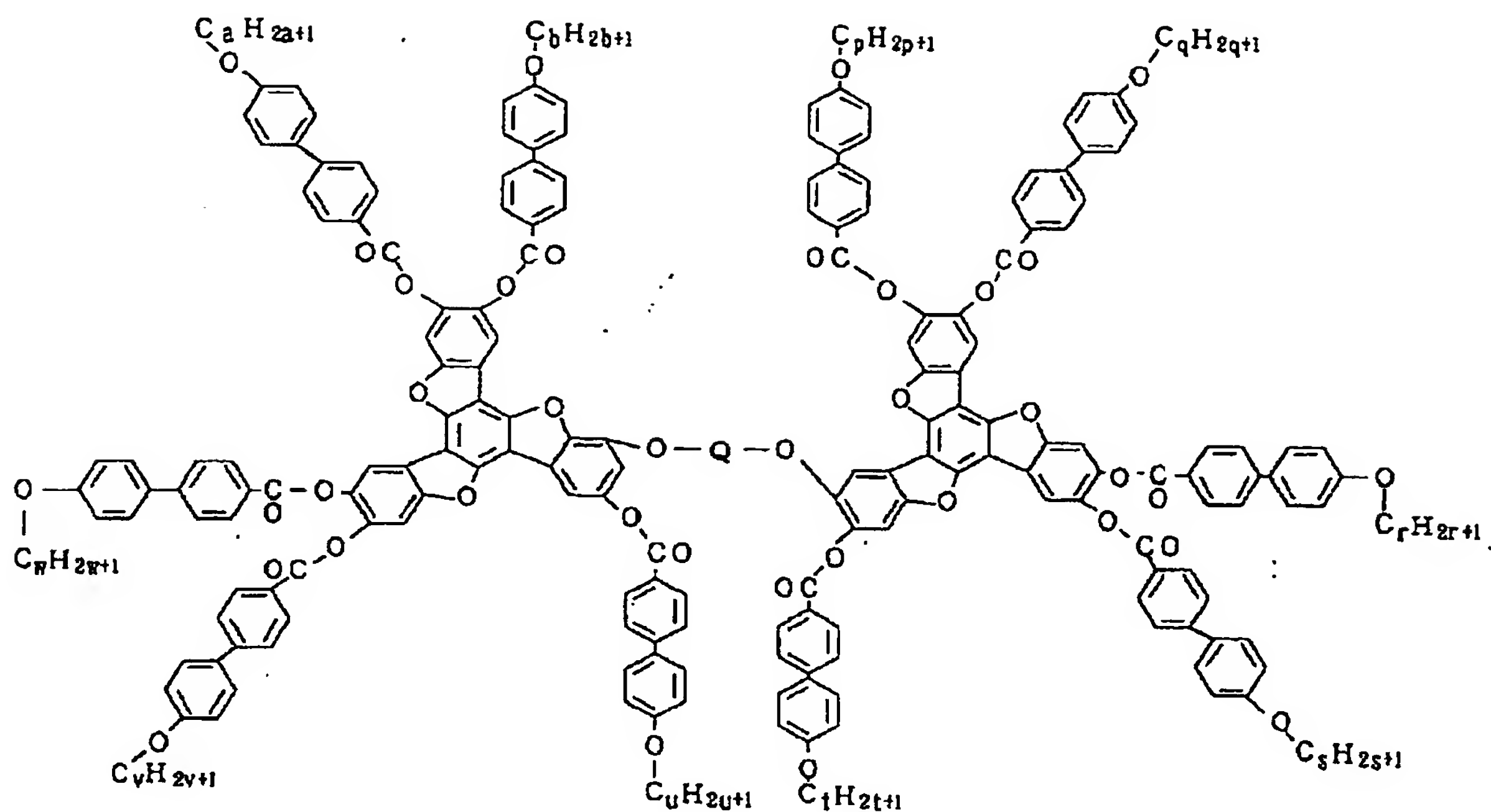
【0153】  
【化127】



ただし、mは2以上16以下の整数。より好ましくはQ \* 【0154】  
は、 \* 【化128】



ただし、mは2以上16以下の整数、さらに好ましくは 【0155】  
4以上12以下の整数。 【化129】

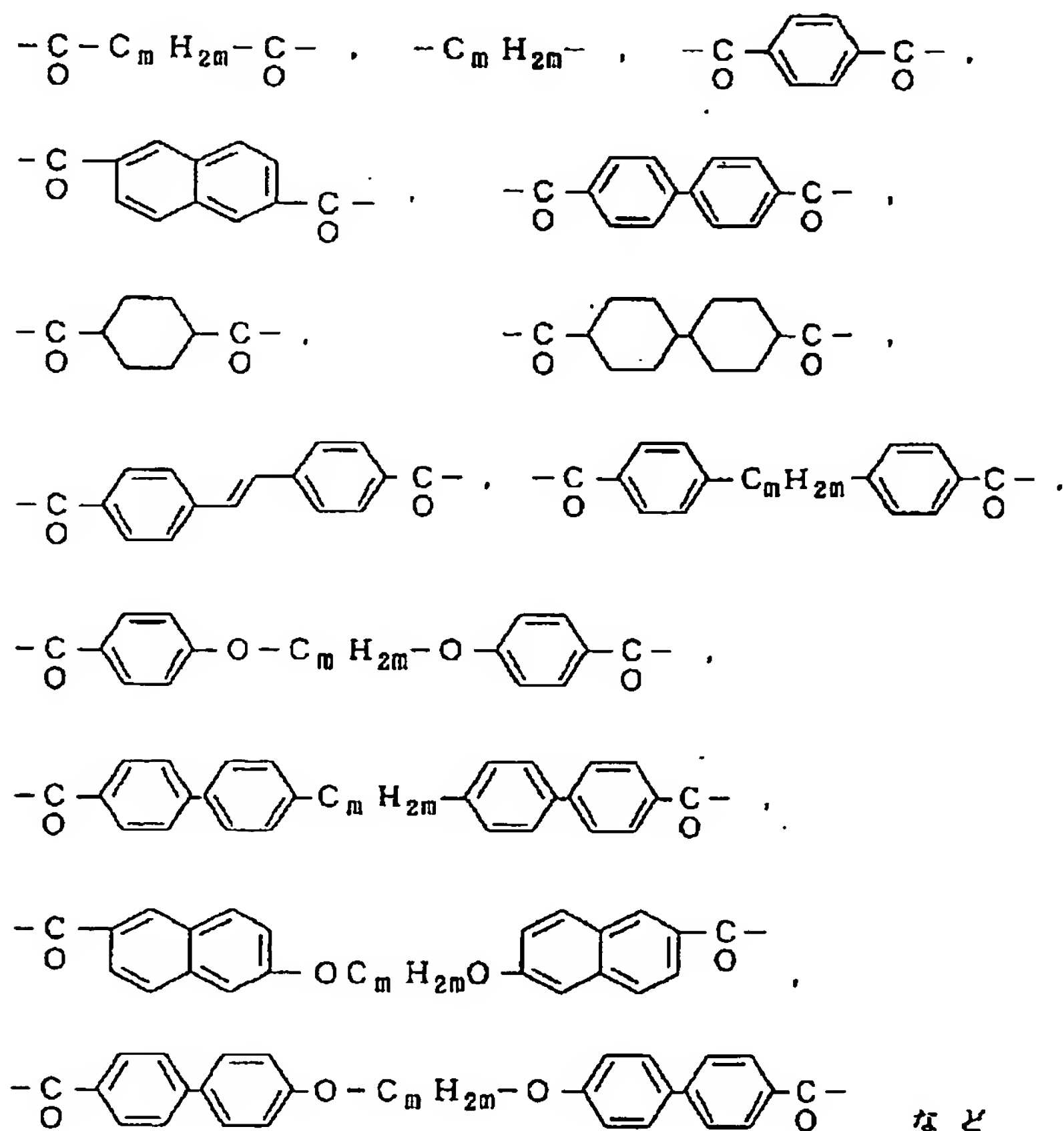


ただし、 $p, q, r, s, t, u, v, w, a$  および  $b$  は、1以上18以下の整数、より好ましくは3以上14以下の整数。 $Q$ は、

\* 【0156】

【化130】

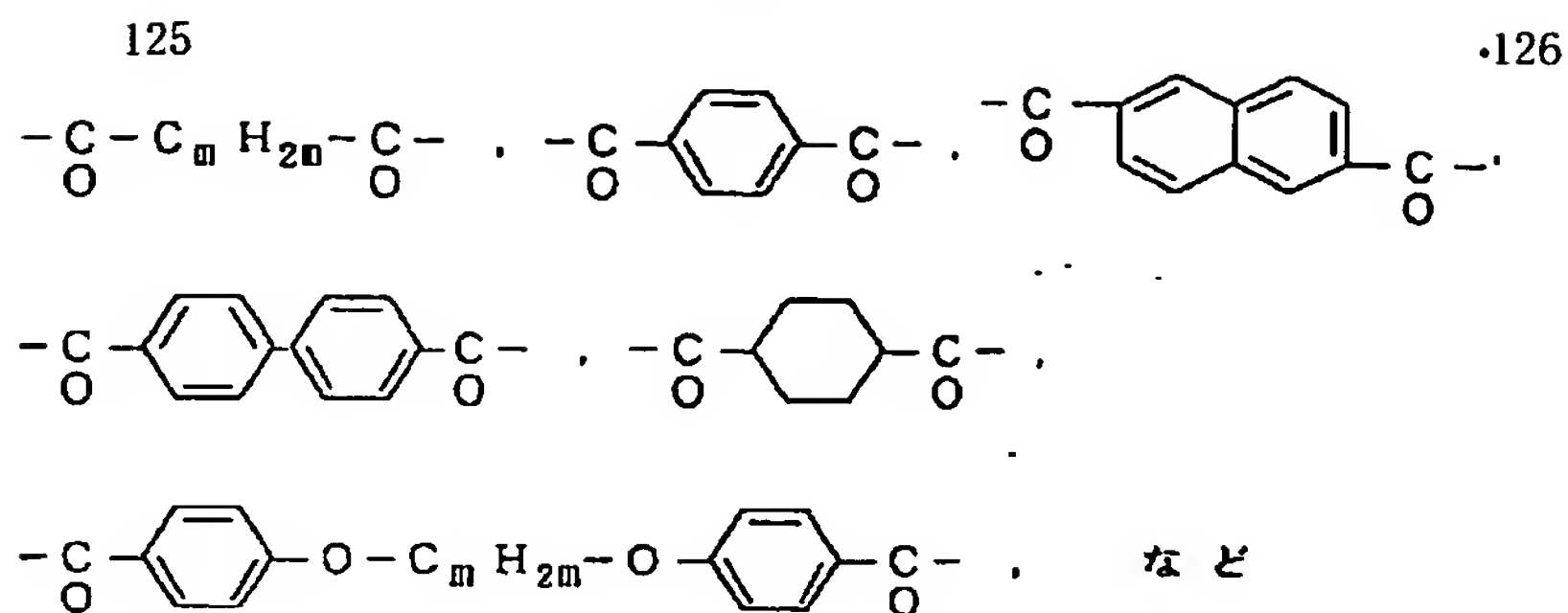
\*



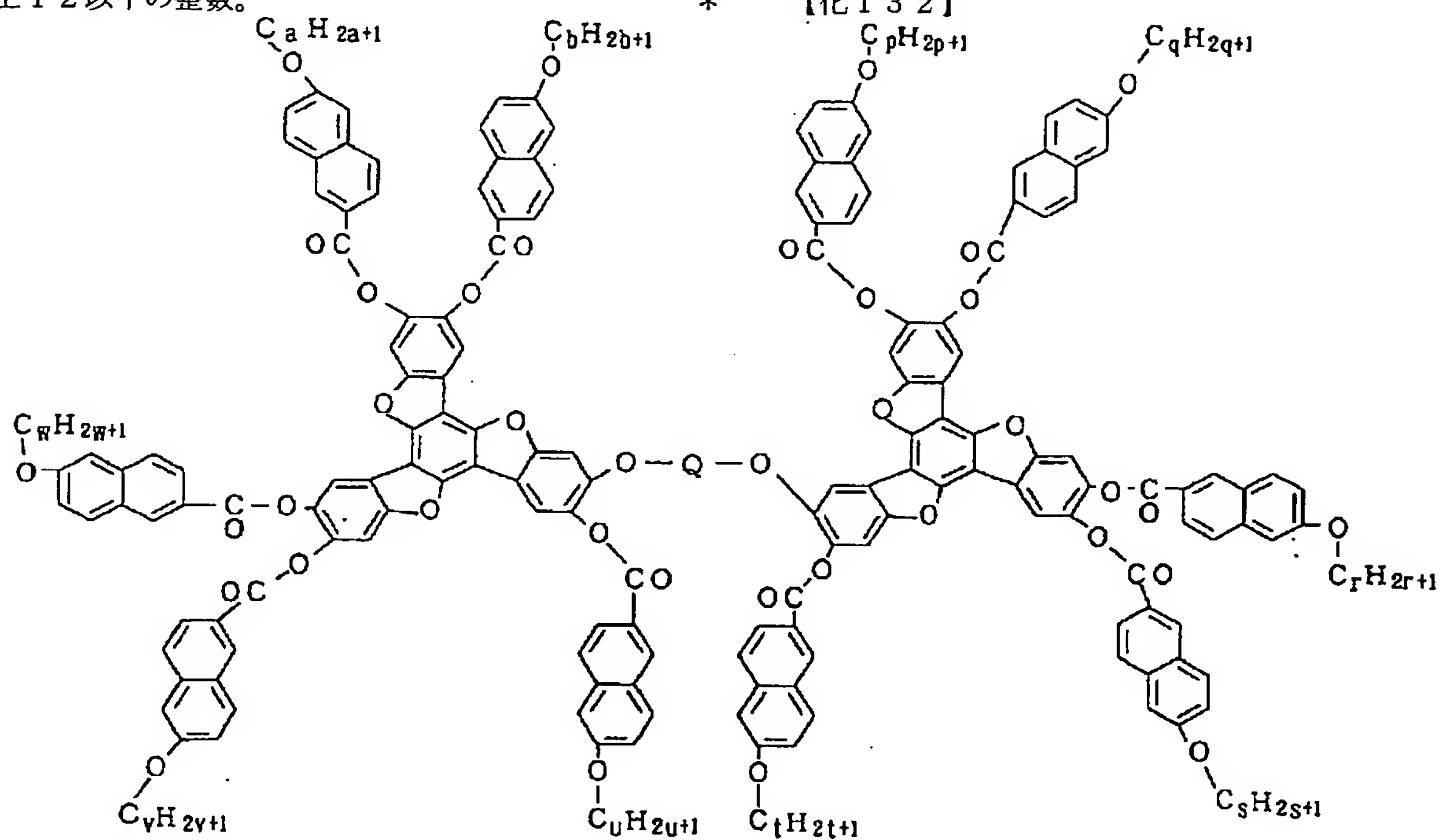
ただし、 $m$ は2以上16以下の整数。より好ましくは  $Q$  は、

【0158】

50 【化131】

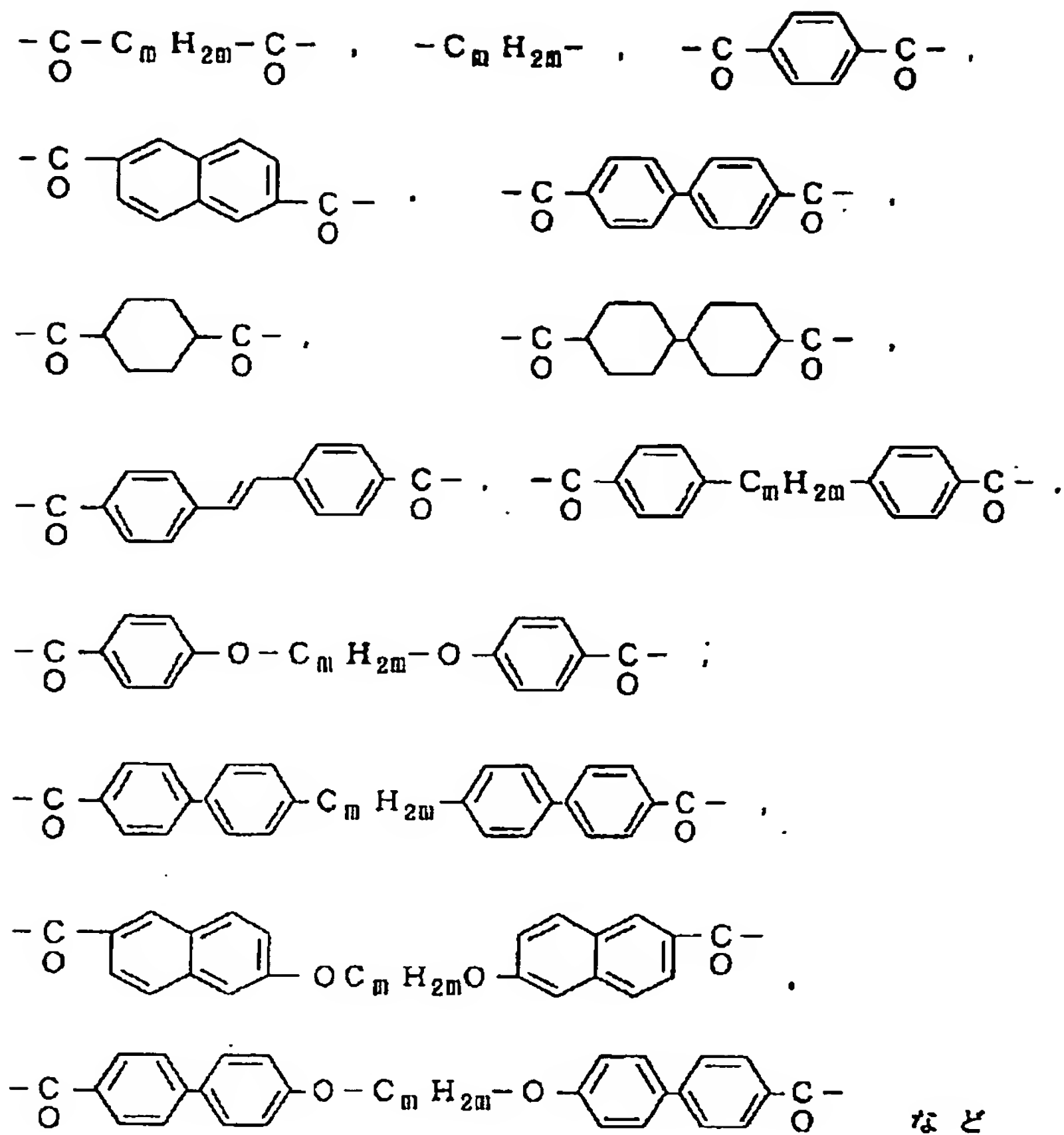


ただし、 $m$ は2以上16以下の整数、さらに好ましくは 10\* 【0158】  
4以上12以下の整数。

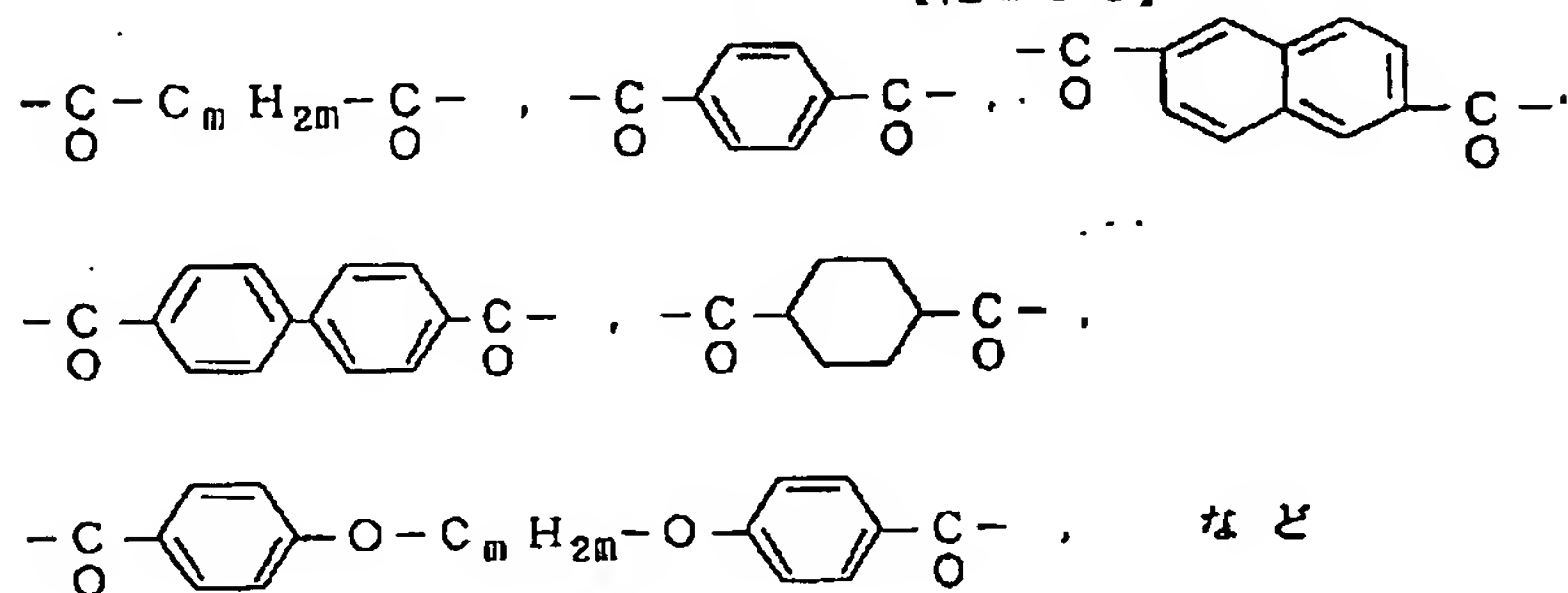


ただし、 $p, q, r, s, t, u, v, w, a$ および $b$   
は、1以上18以下の整数、より好ましくは3以上14  
以下の整数。 $Q$ は、

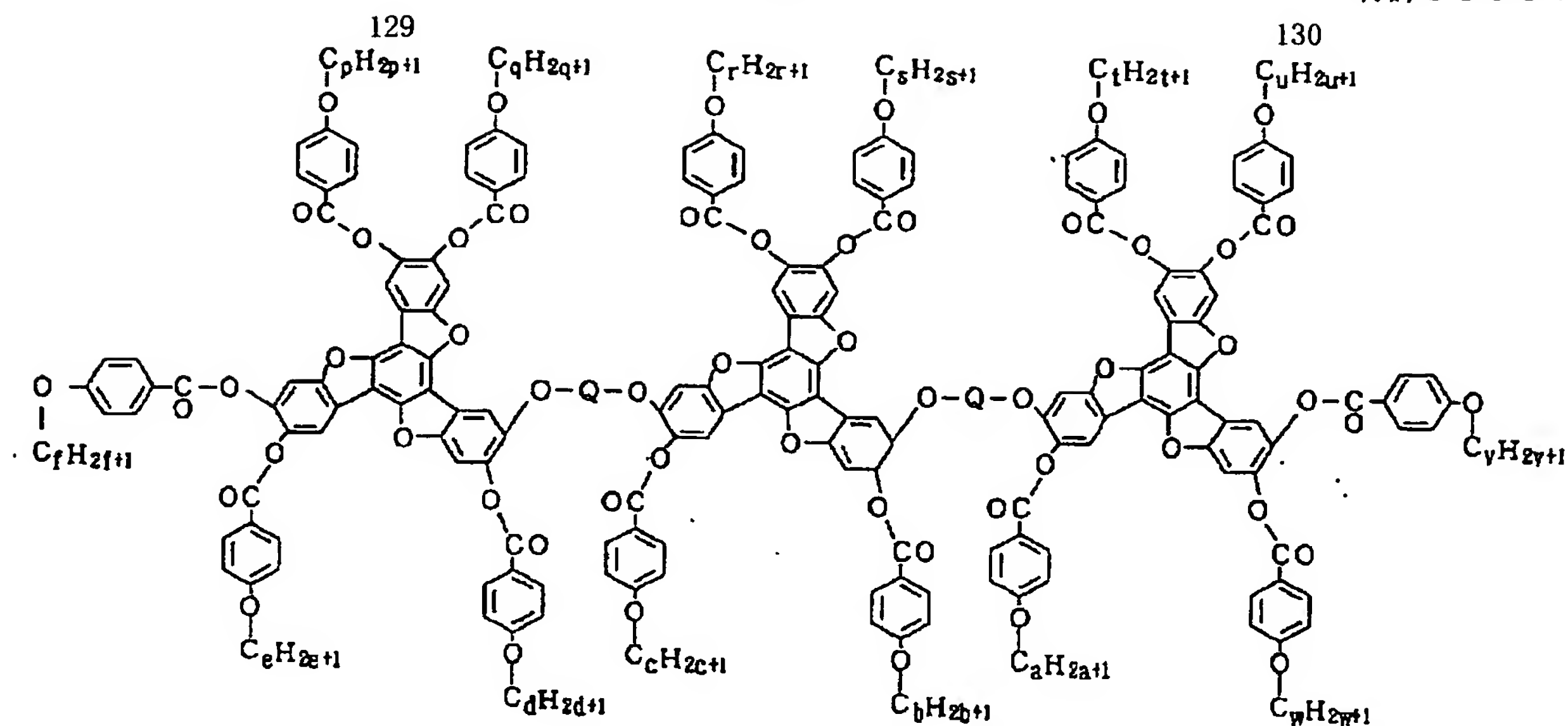
【0159】  
【化133】



ただし、mは2以上16以下の整数。より好ましくはQ \* 【0160】  
 は、 \* 【化134】



ただし、mは2以上16以下の整数、さらに好ましくは \* 【0161】  
 4以上12以下の整数。 \* 【化135】



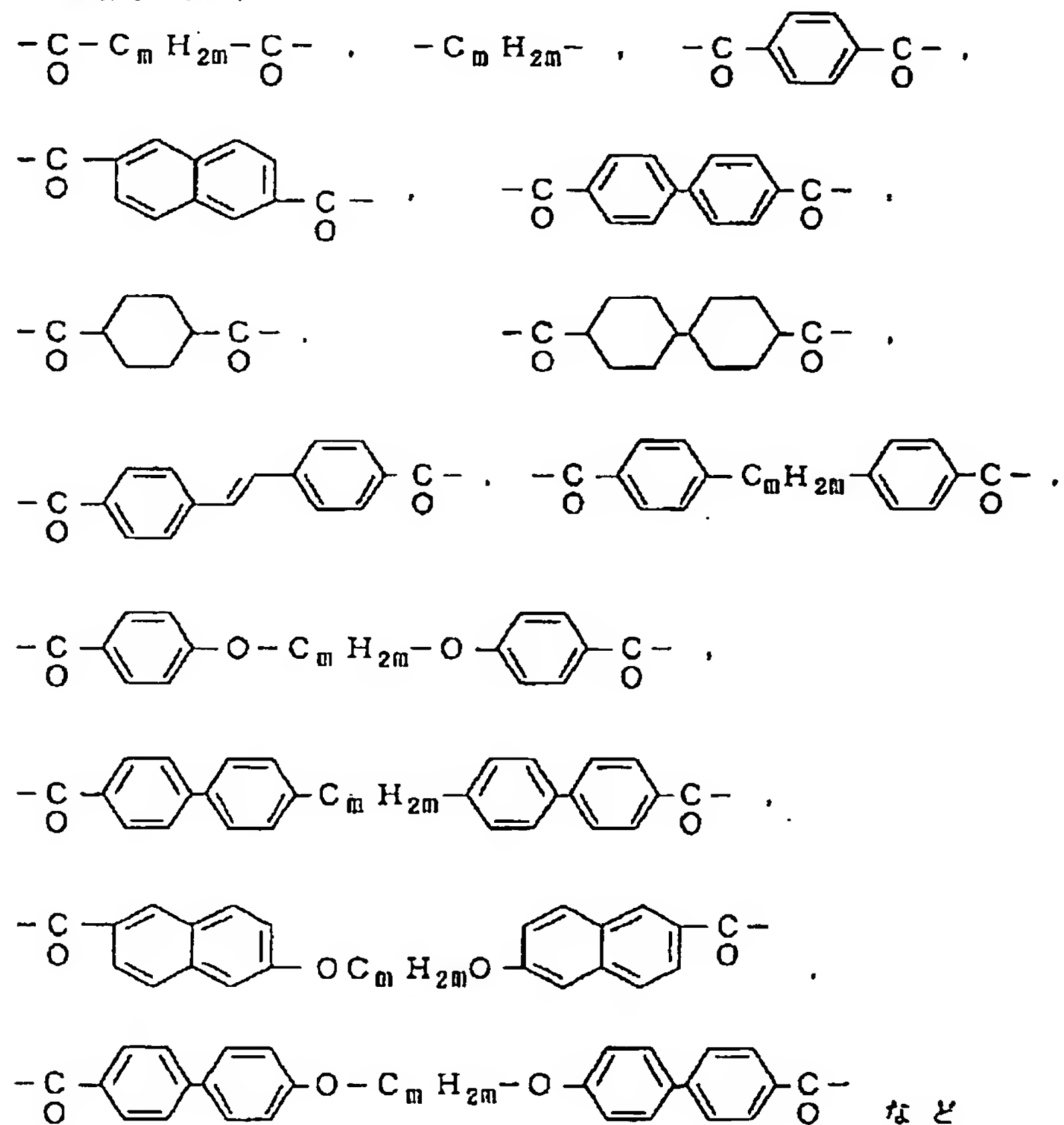
\* 【0 1 6 2】

c, d, e および f は、1 以上 18 以下の整数、より好

【化 1 3 6】

ましくは3以上14以下の整数。Qは、

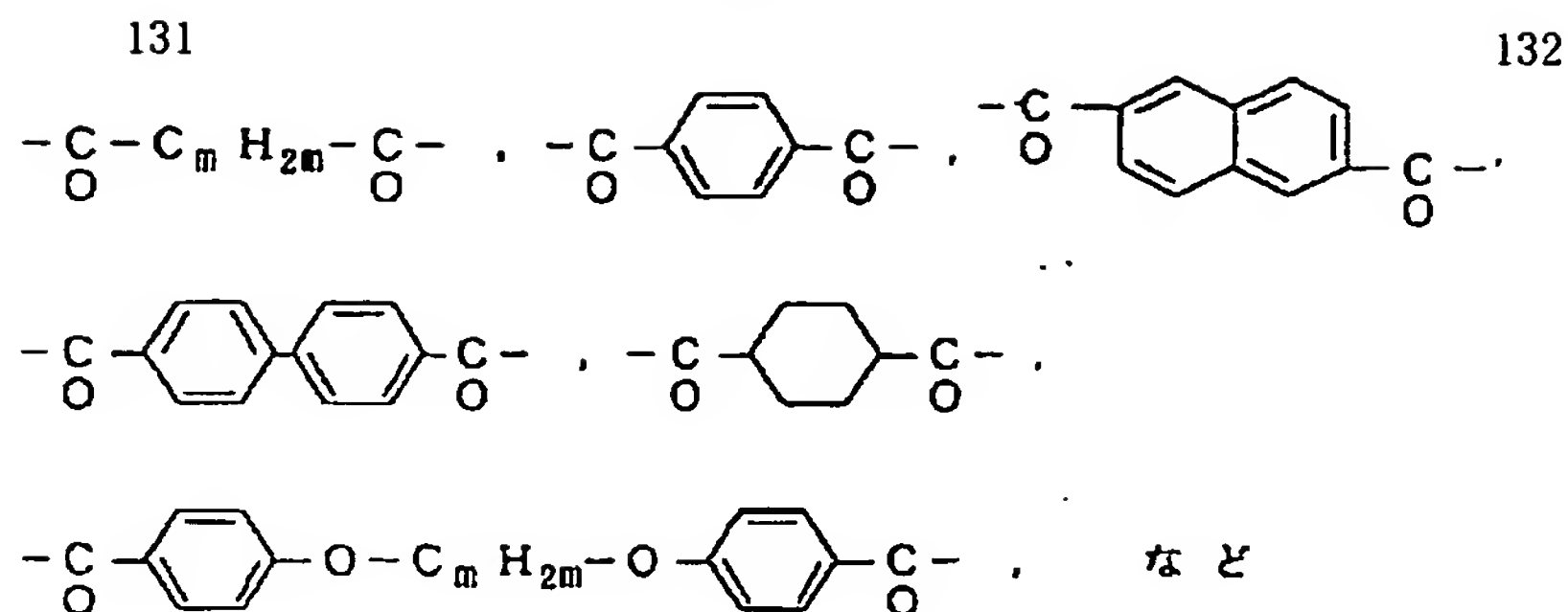
\*



ただし、 $m$ は2以上16以下の整数。より好ましくは $Q$ は、

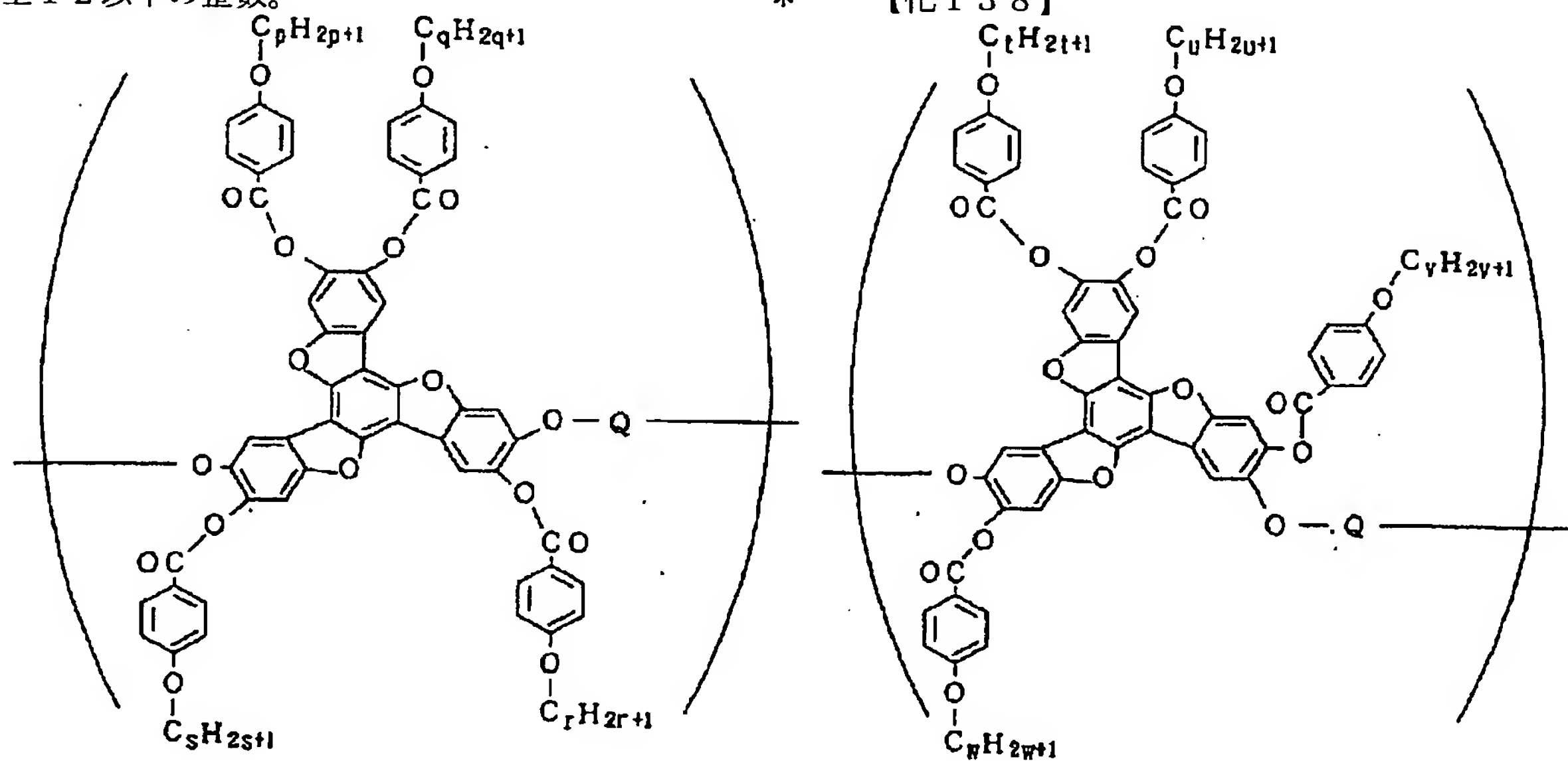
**【 0 1 6 3 】**

【化 1 3 7】



ただし、 $m$ は2以上16以下の整数、さらに好ましくは 10\* 【0164】  
4以上12以下の整数。

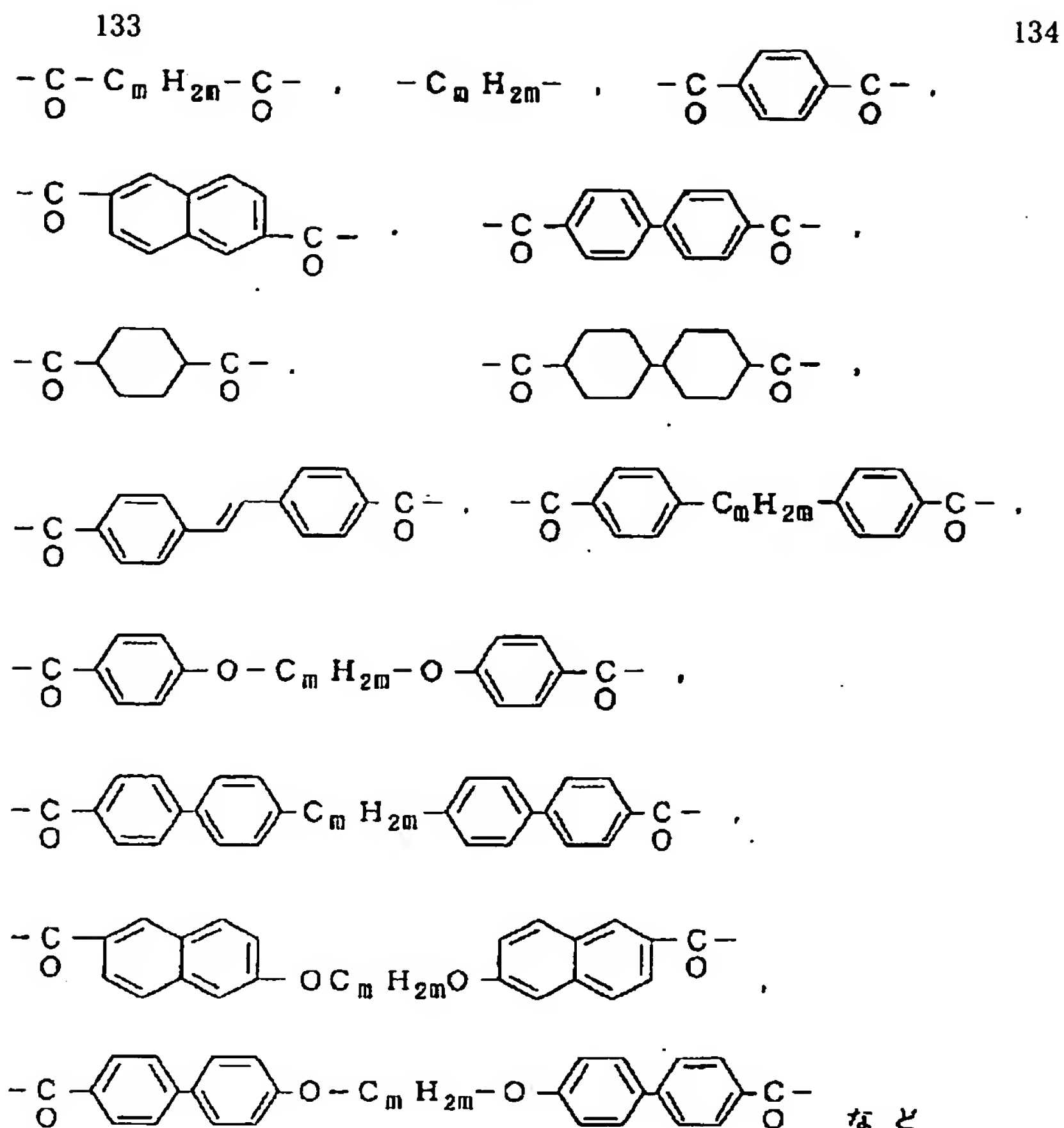
\* 【化138】



で表されるポリマー。ただし、 $p, q, r, s, t,$   
 $u, v$ および $w$ は、1以上18以下の整数、より好まし  
くは3以上14以下の整数。平均分子量は5,000か

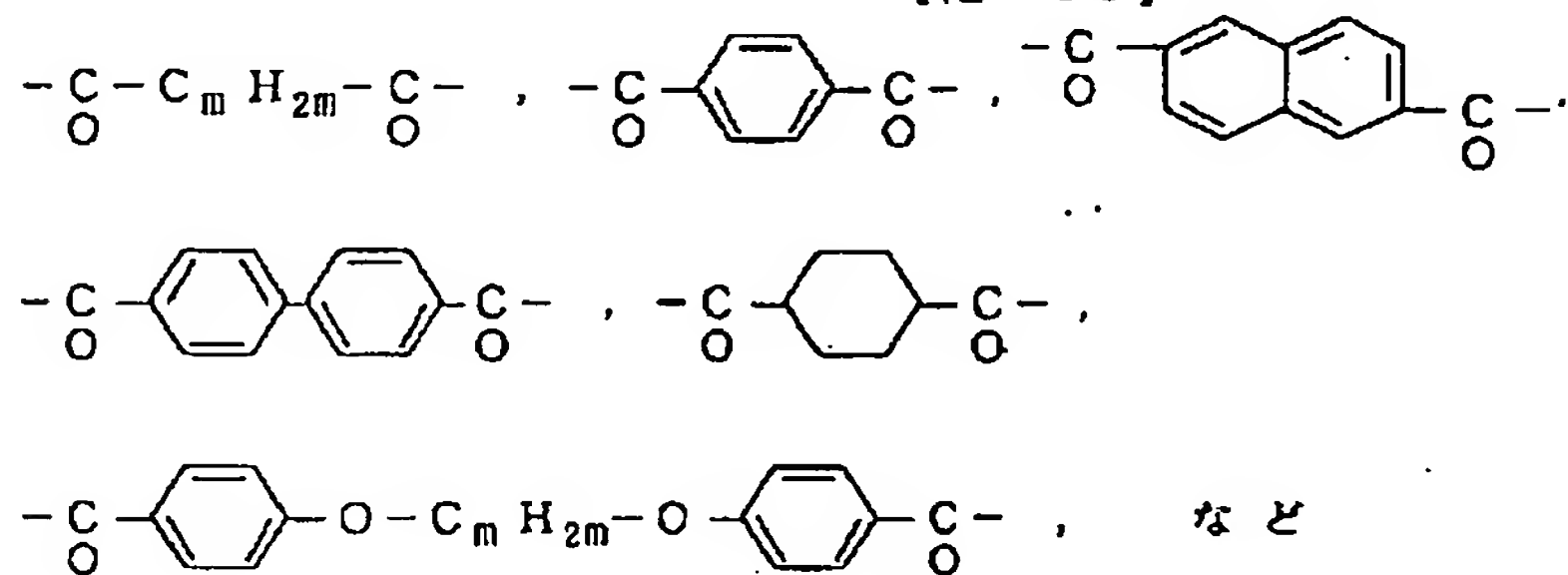
ら100,000の範囲。Qは、  
【0165】  
【化139】





ただし、mは2以上16以下の整数。より好ましくは  
は、

\* 【0166】  
\* 【化140】



ただし、mは2以上16以下の整数、さらに好ましくは  
4以上12以下の整数。

【0167】また、上記の如き構造式を有する化合物を  
側鎖にもつ、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、

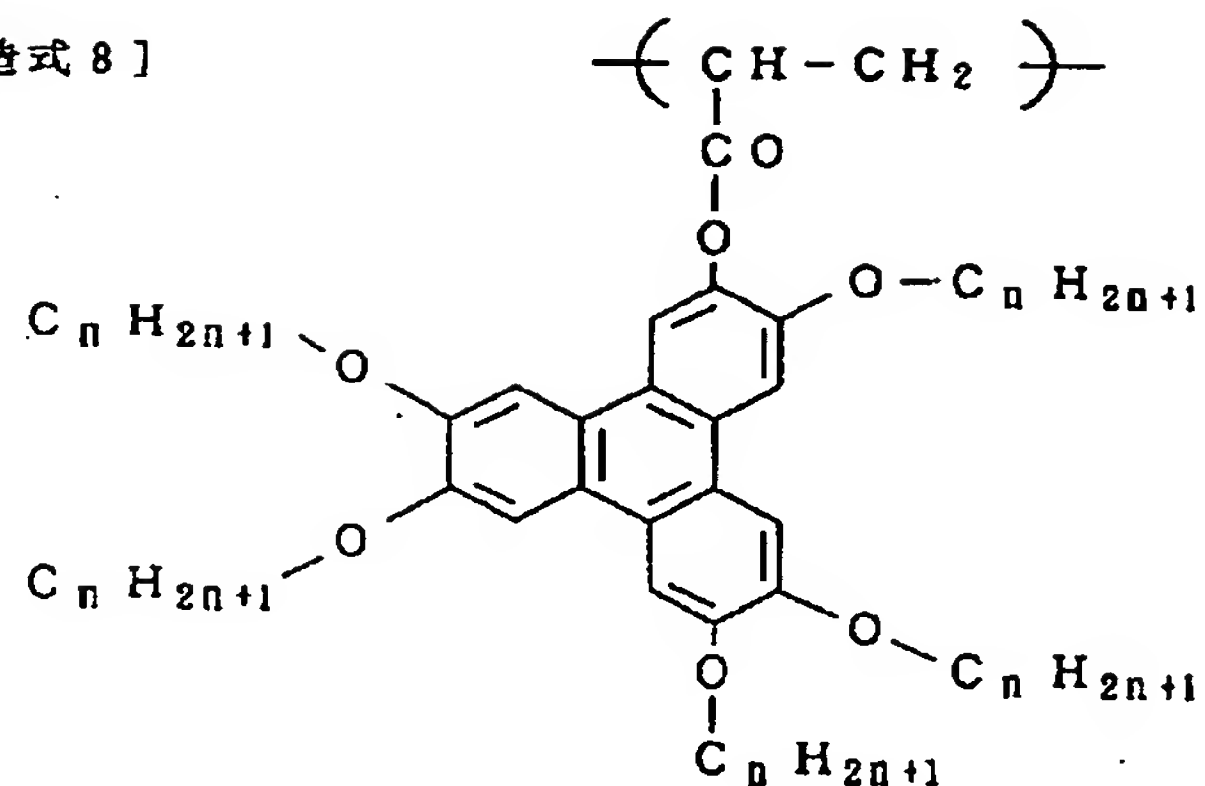
ポリシロキサン等のポリマーも好適に用いられる。具体的には、

【0168】

【化141】

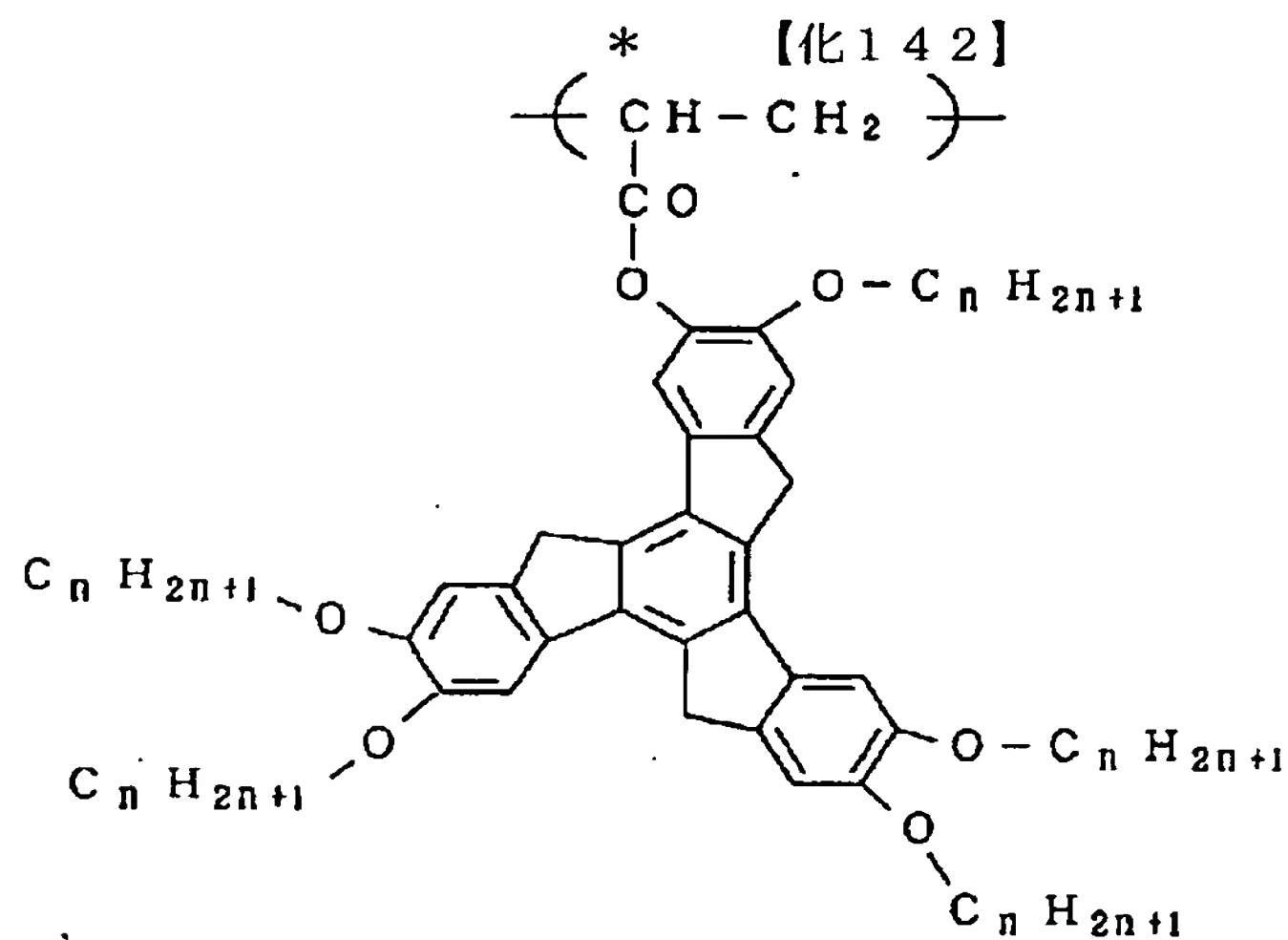
135

【構造式 8】

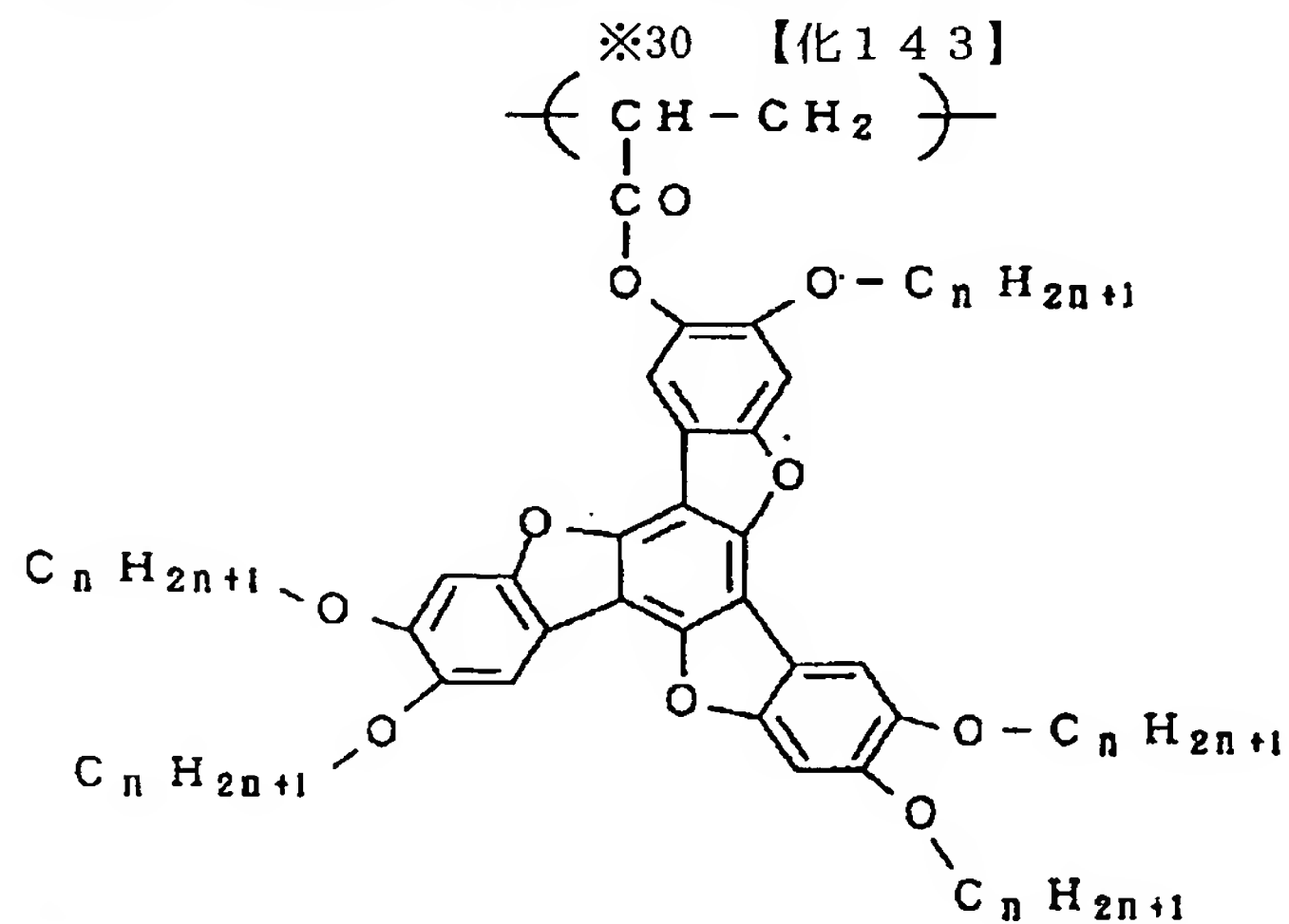


136

ただし、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3  
以上14以下の整数。 \* 【0169】



ただし、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3  
以上14以下の整数。 ※ 【0170】



ただし、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3  
以上14以下の整数。

【0171】

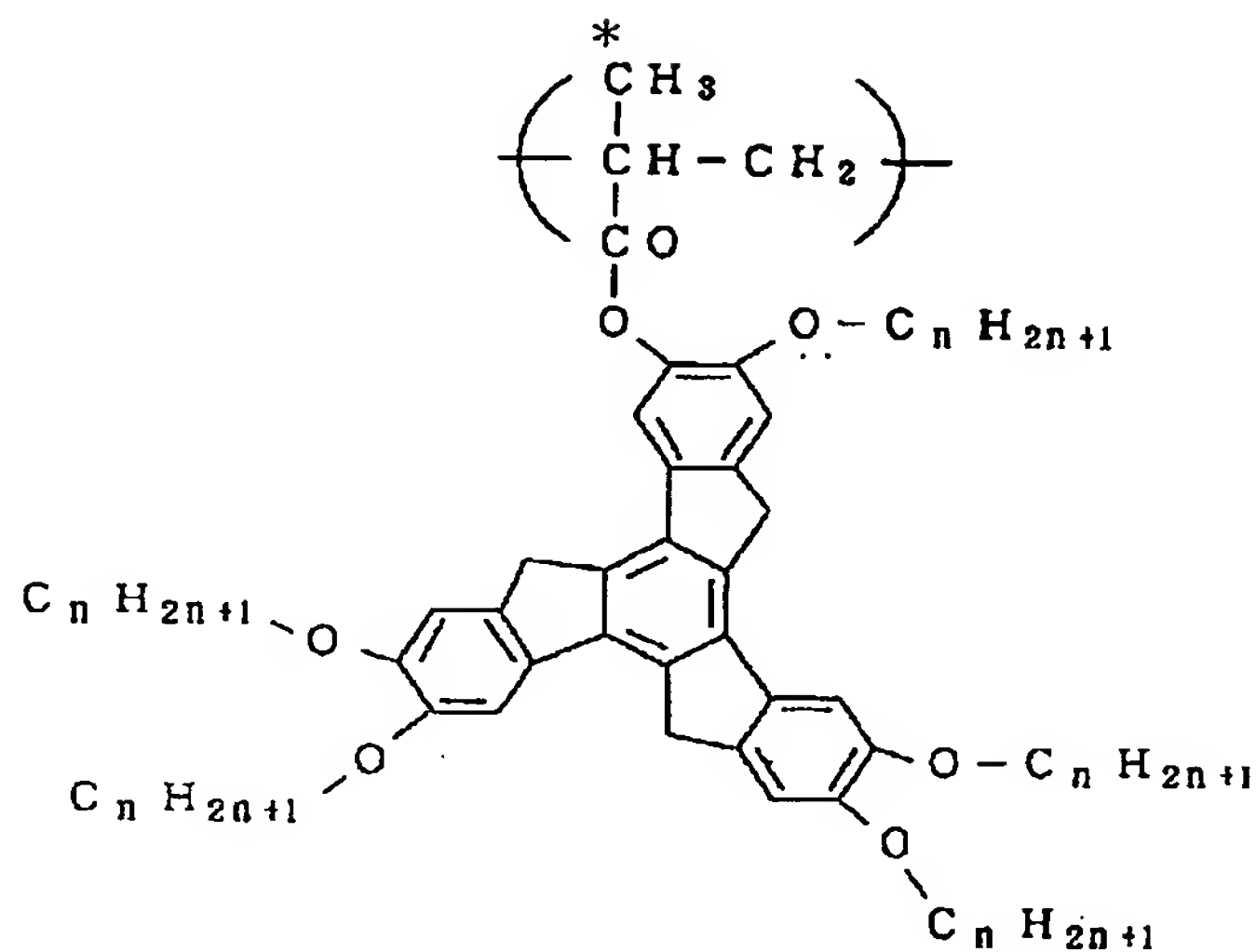
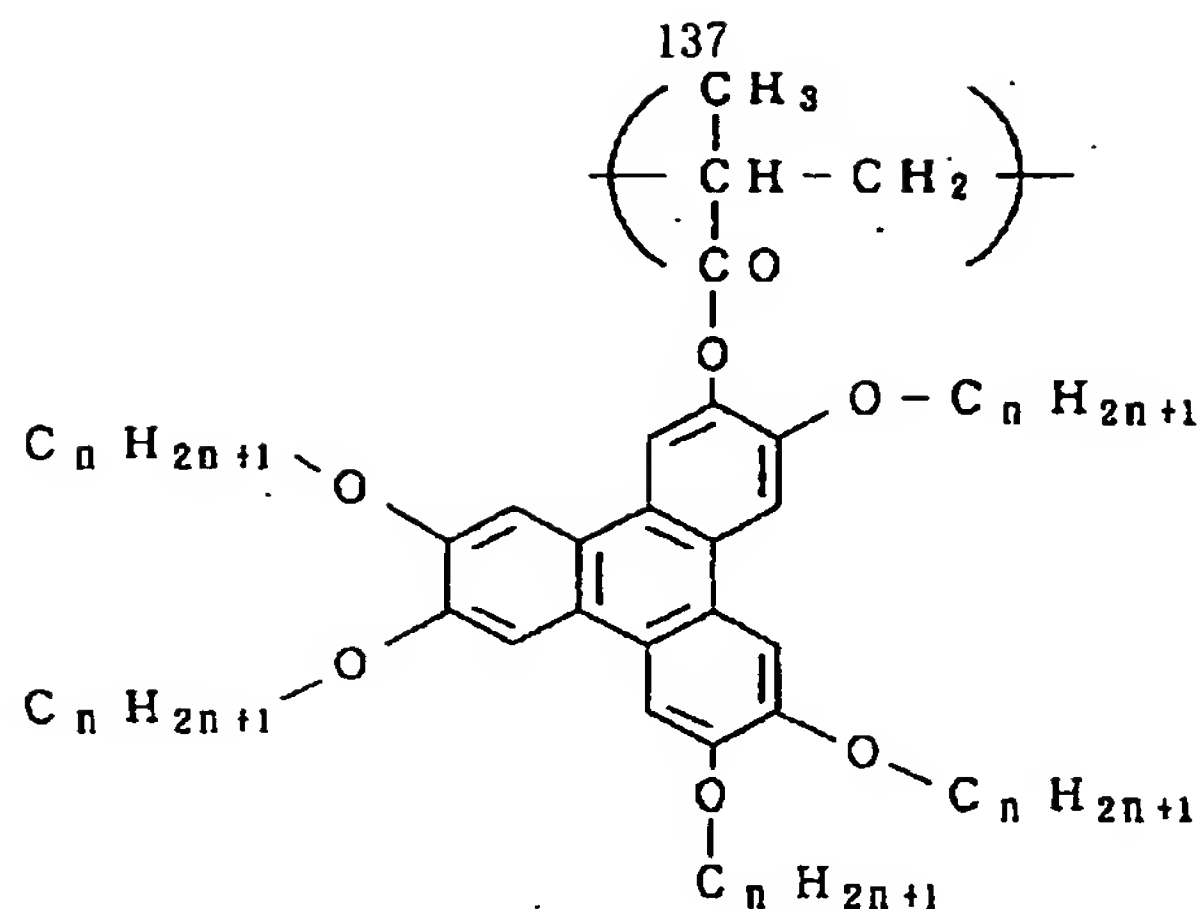
【化144】

138

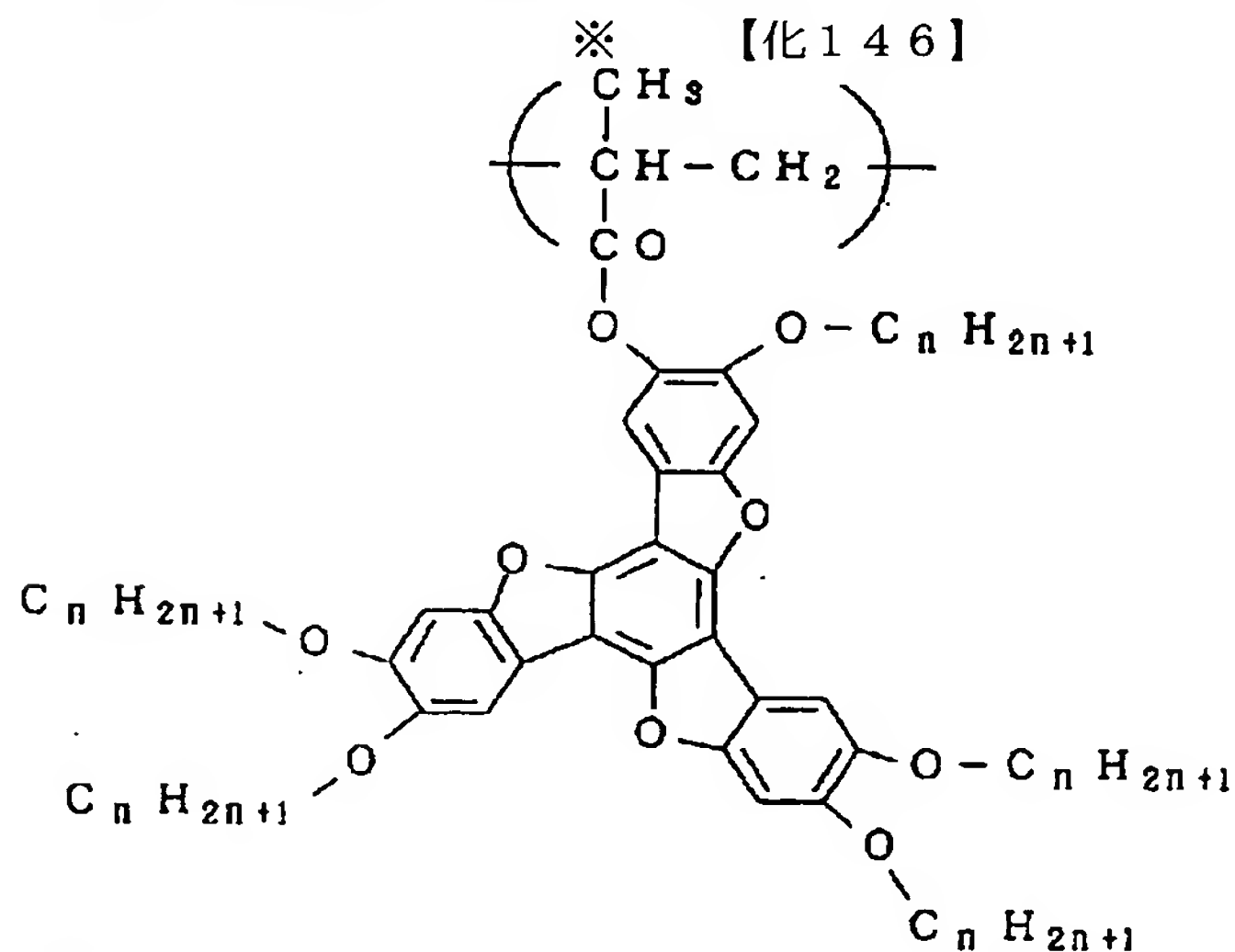
\*ただし、nは1以上18以下の整数、より好ましくは3  
以上14以下の整数。

【0172】

【化145】



ただし、nは1以上18以下の整数、より好ましくは3 ※【0173】  
以上14以下の整数。 【化146】



ただし、nは1以上18以下の整数、より好ましくは3  
以上14以下の整数。

【0174】

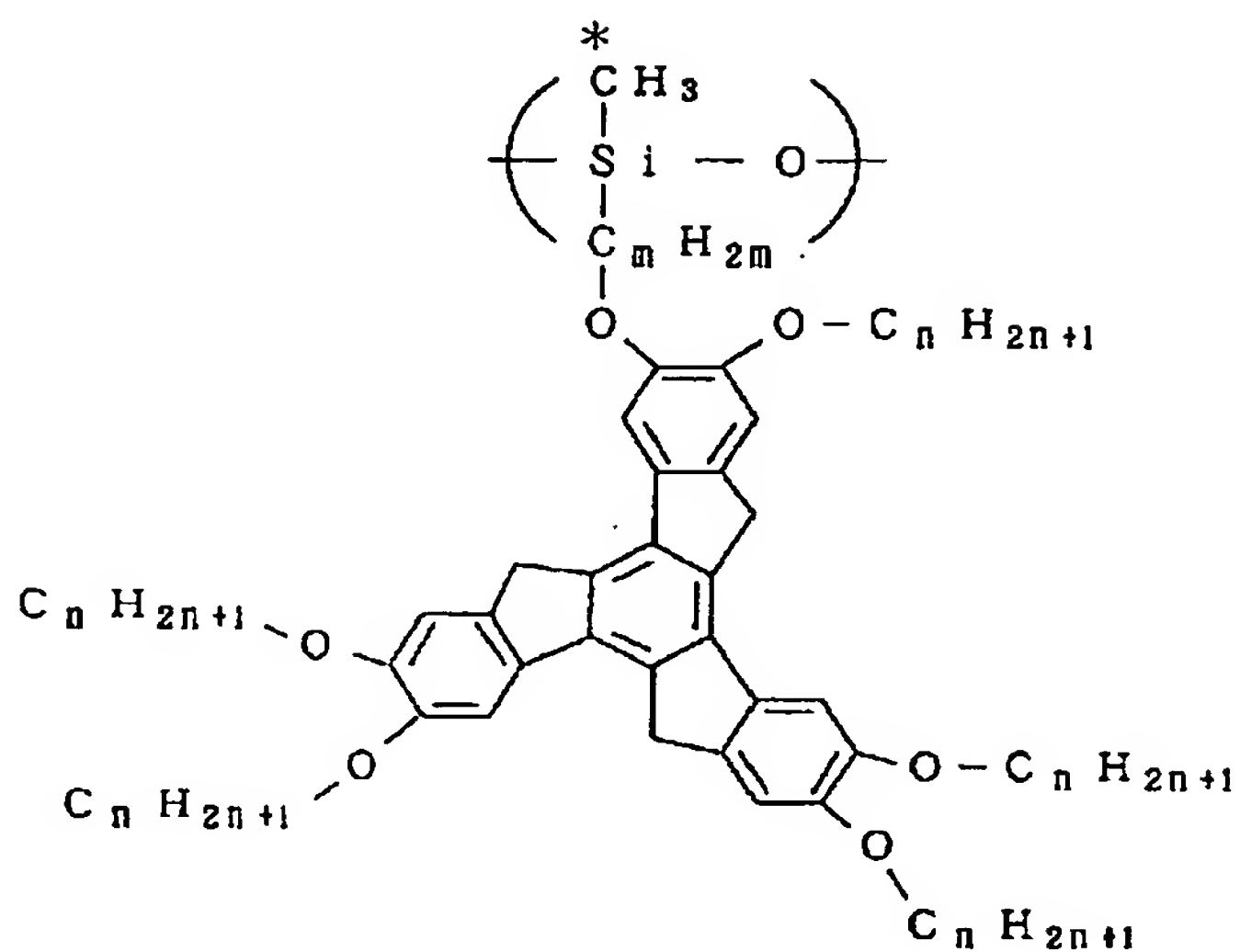
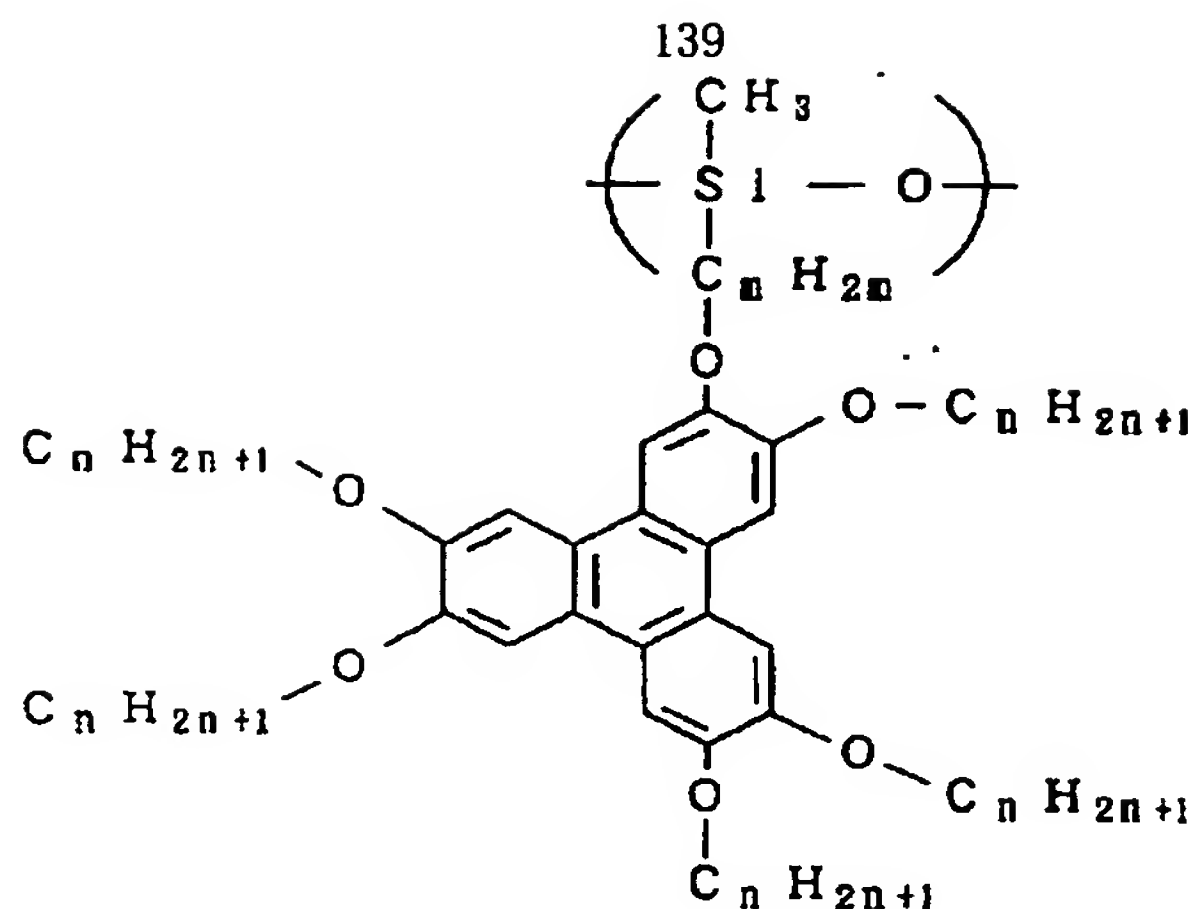
【化147】

140

\*ただし、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3以上14以下の整数、 $m$ は2以上16以下の整数、より好ましくは4以上12以下の整数。

【0175】

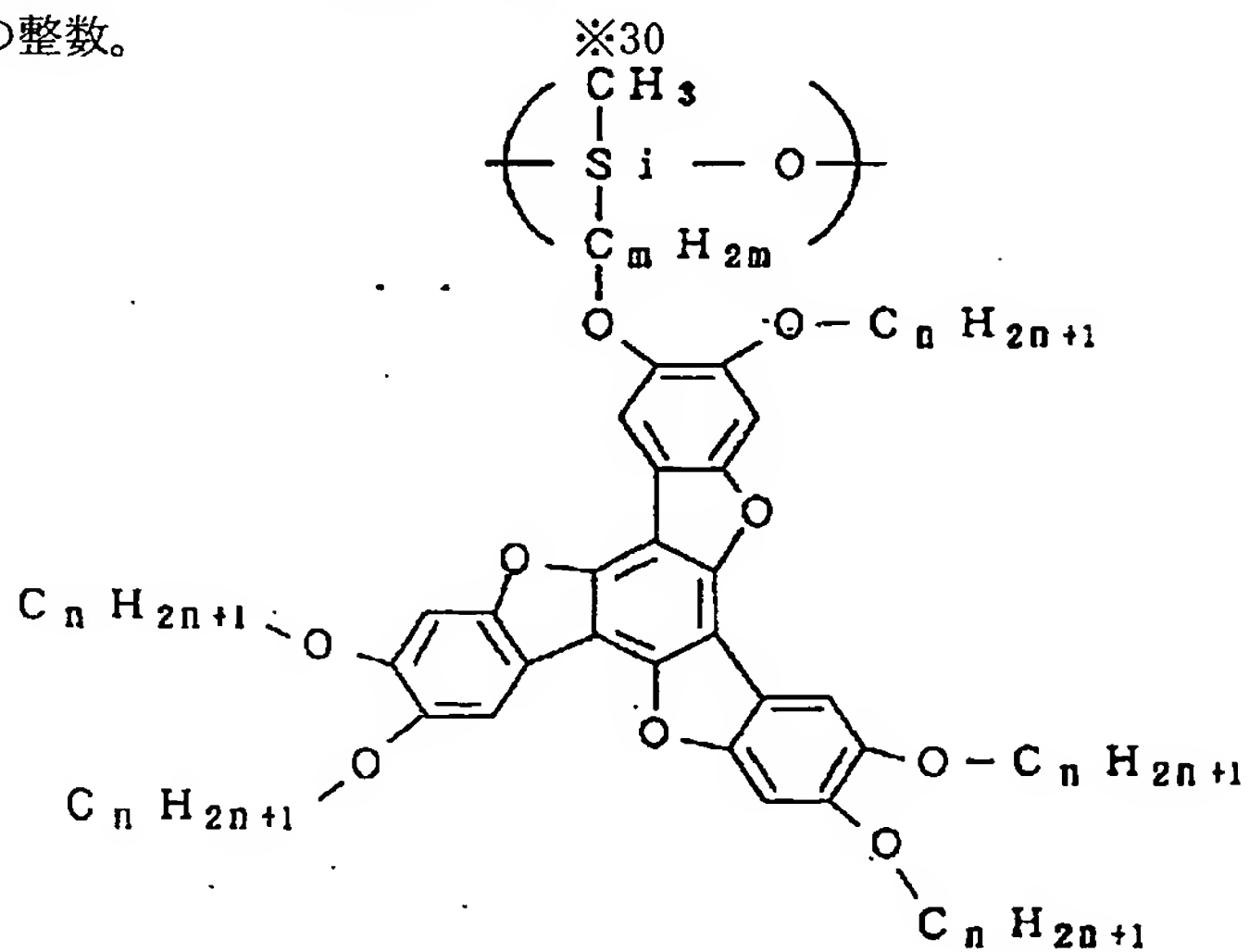
【化148】



ただし、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3以上14以下の整数、 $m$ は2以上16以下の整数、より好ましくは4以上12以下の整数。

※【0176】

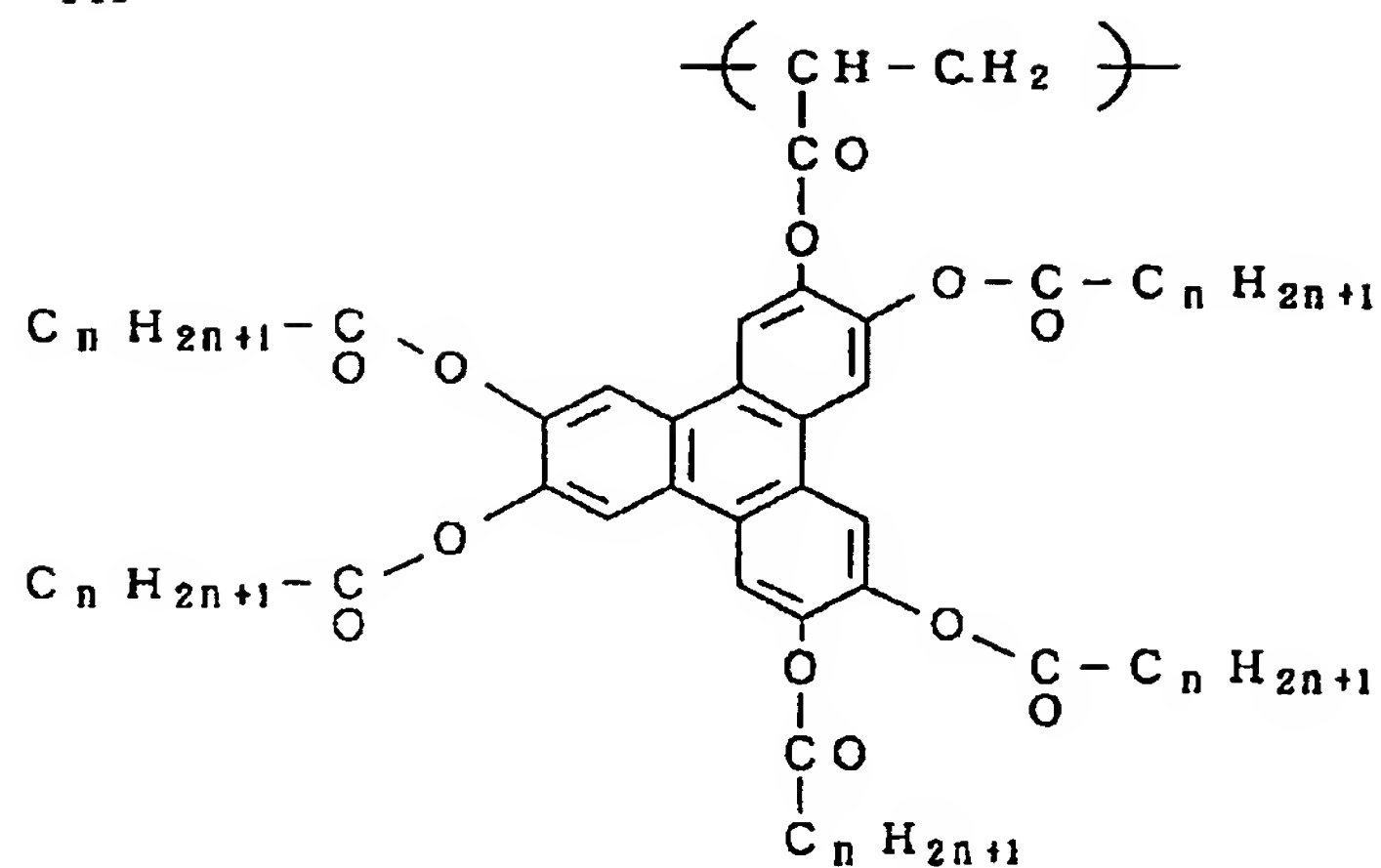
【化149】



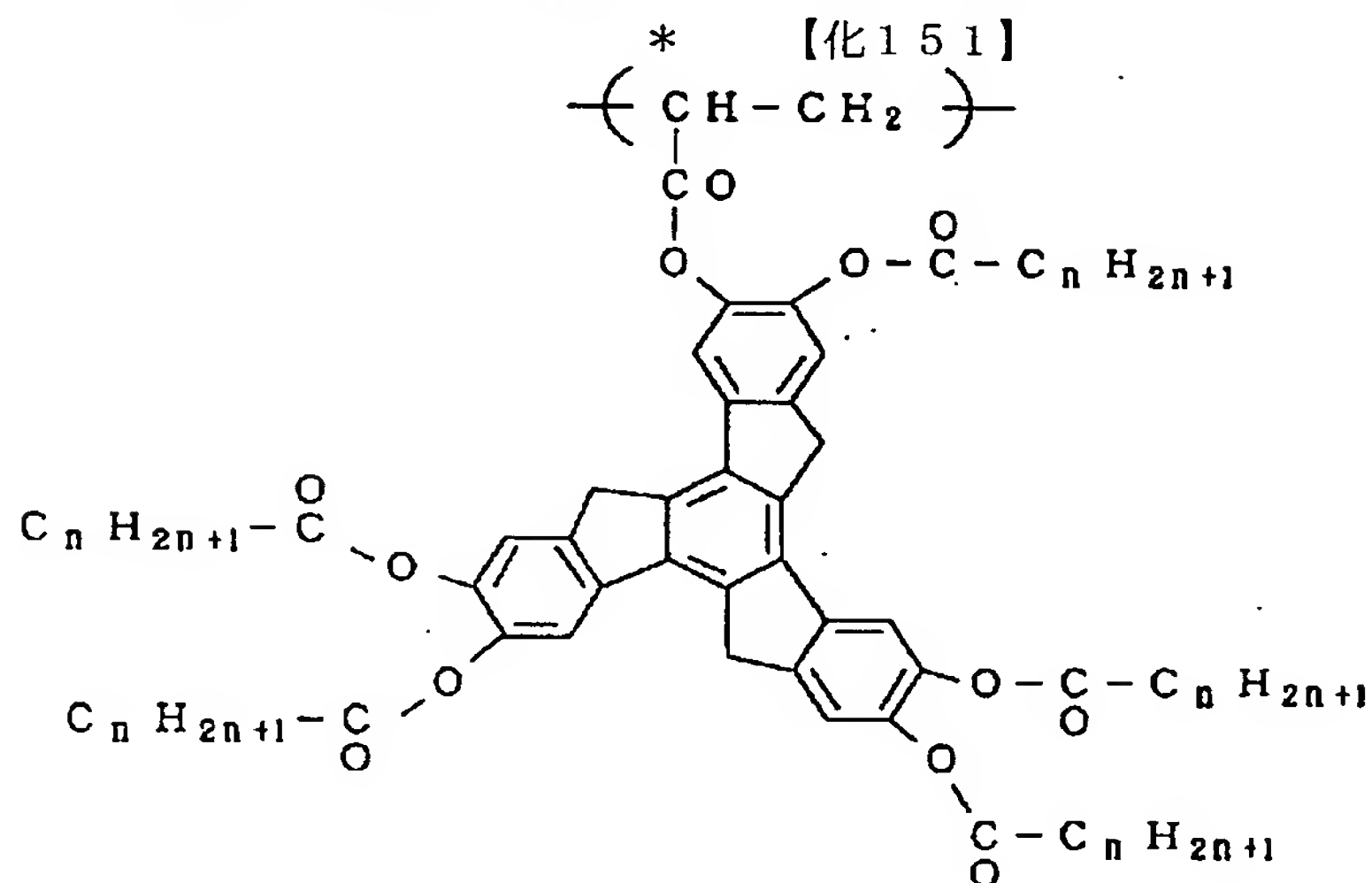
ただし、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3以上14以下の整数、 $m$ は2以上16以下の整数、より好ましくは4以上12以下の整数。

【0177】

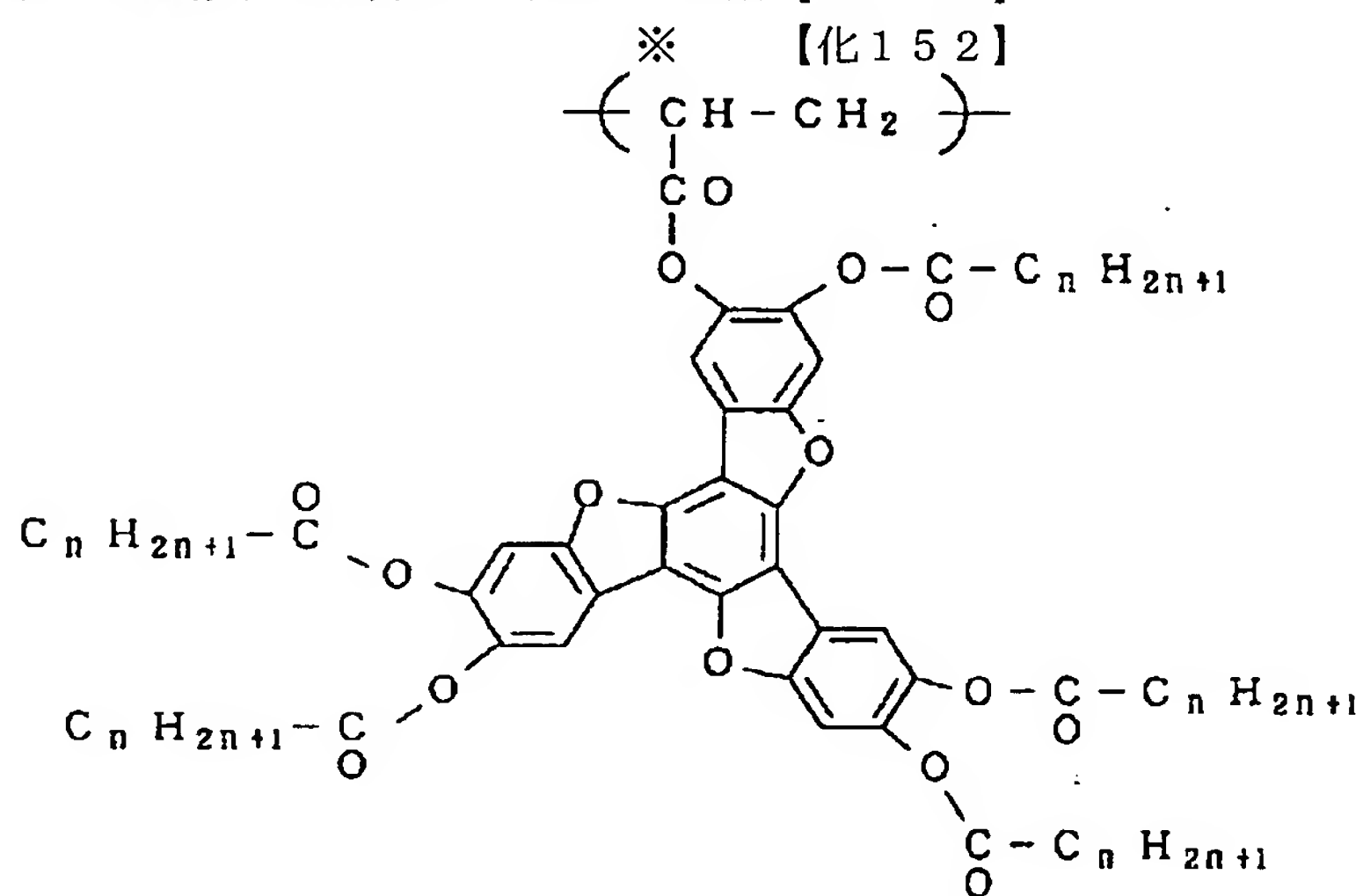
【化150】



ただし、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3  
以上14以下の整数。 \* 【0178】



ただし、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3  
以上14以下の整数。 \* 【化151】

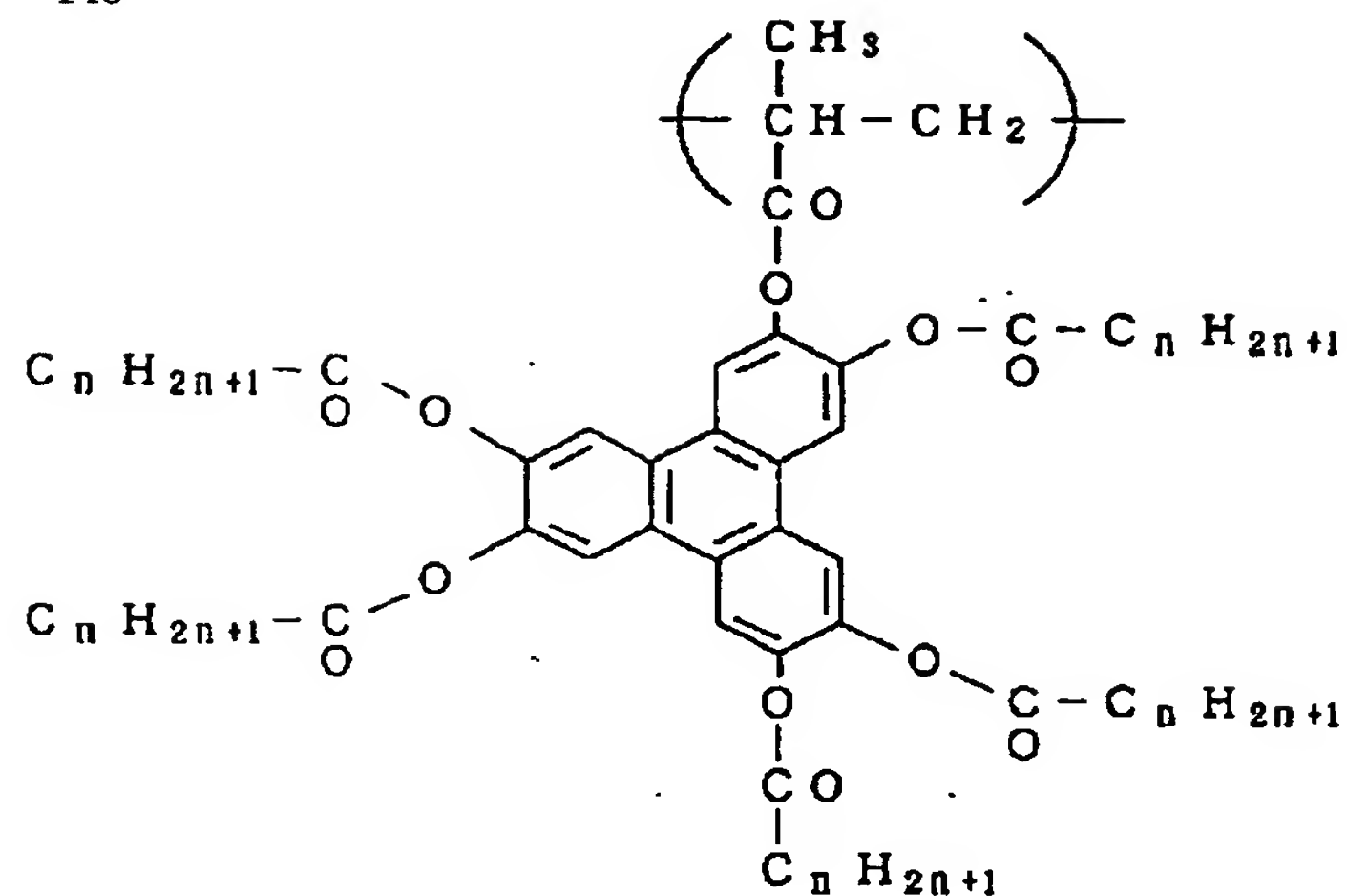


ただし、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3  
以上14以下の整数。 \* 【0179】

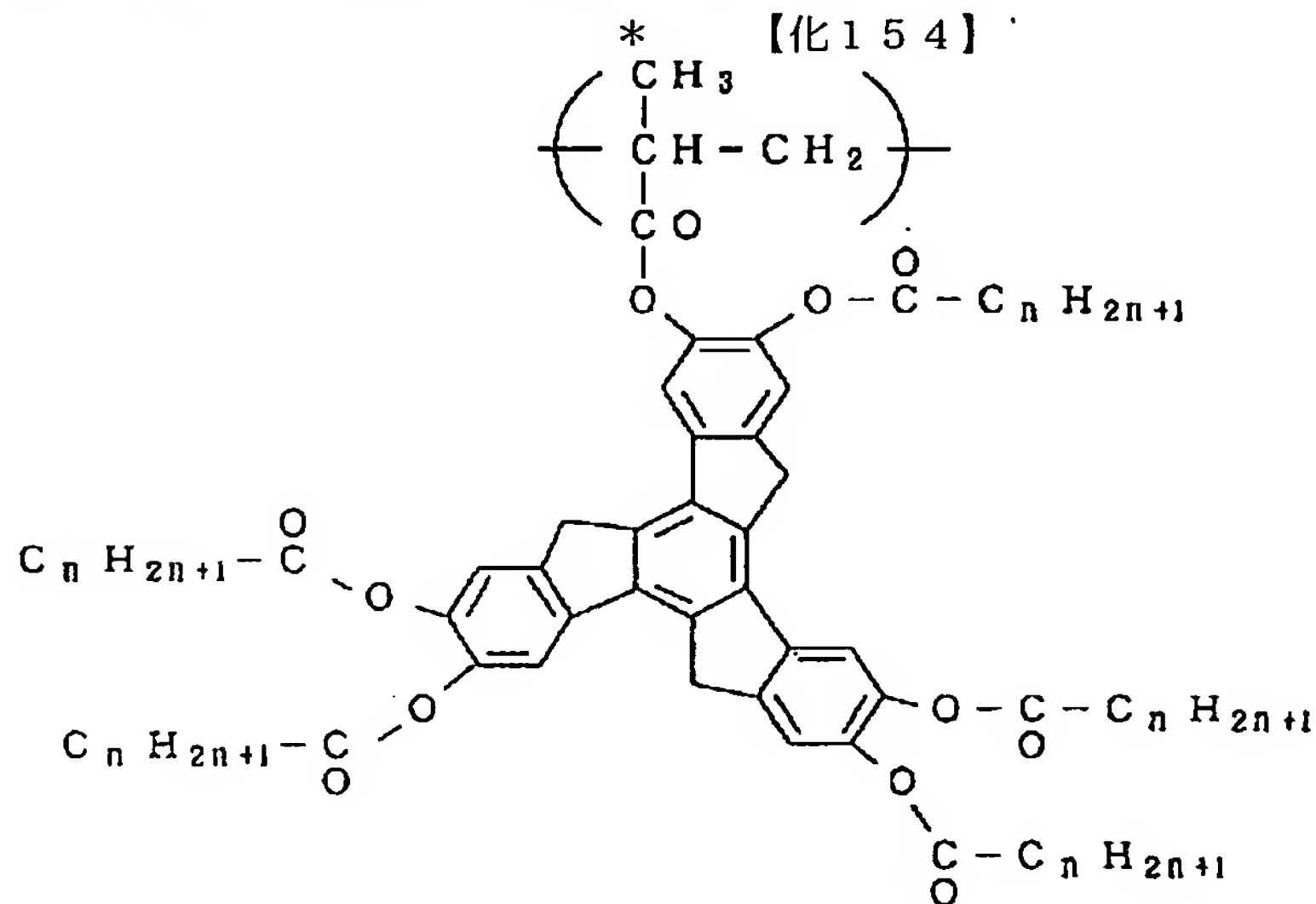
【化152】

ただし、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3  
以上14以下の整数。 \* 【0180】

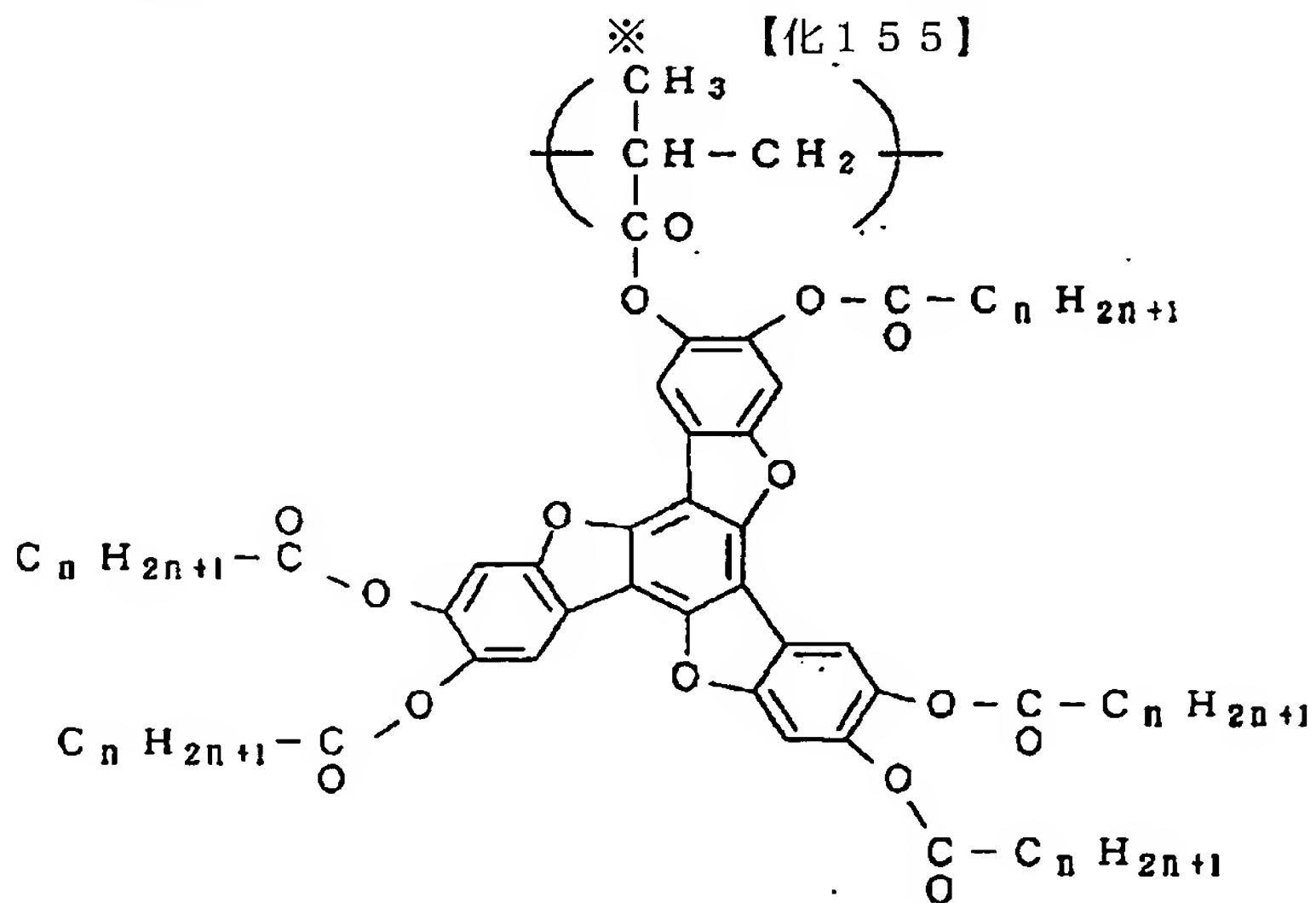
【化153】



ただし、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3  
以上14以下の整数。 \* 【0181】



ただし、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3  
以上14以下の整数。 \* 【0182】

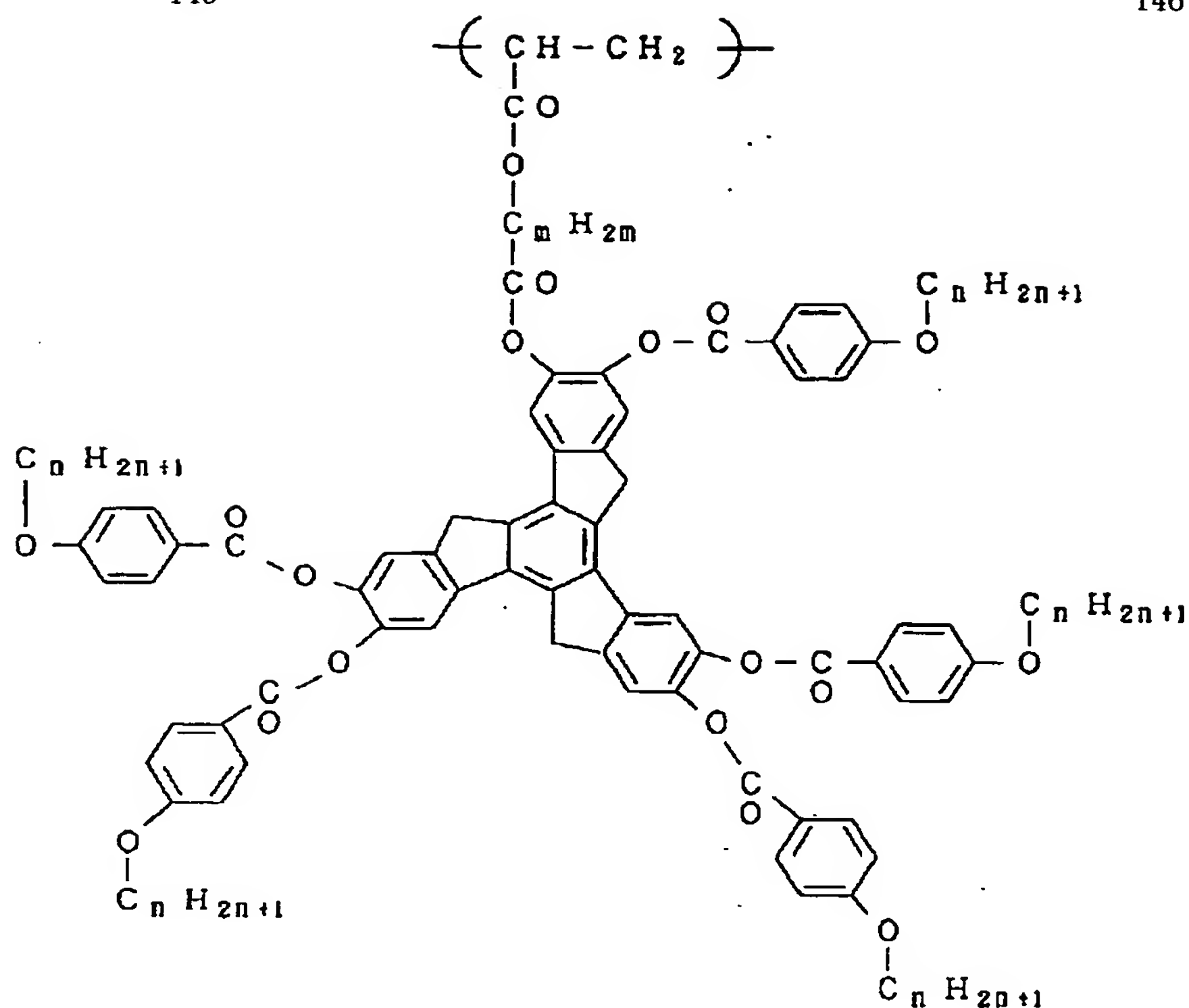


ただし、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3  
以上14以下の整数。 50 【0183】

【化156】

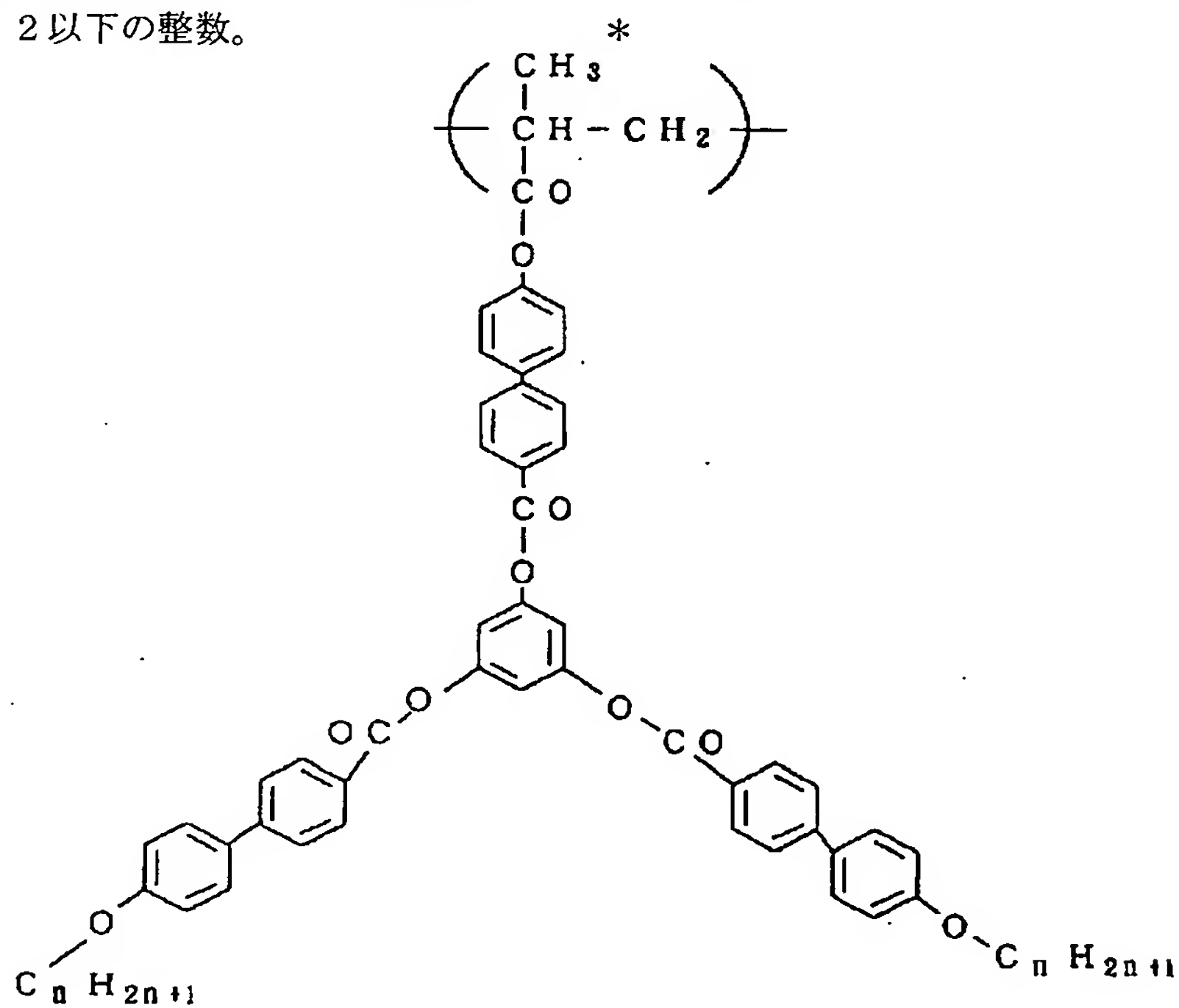
145

146



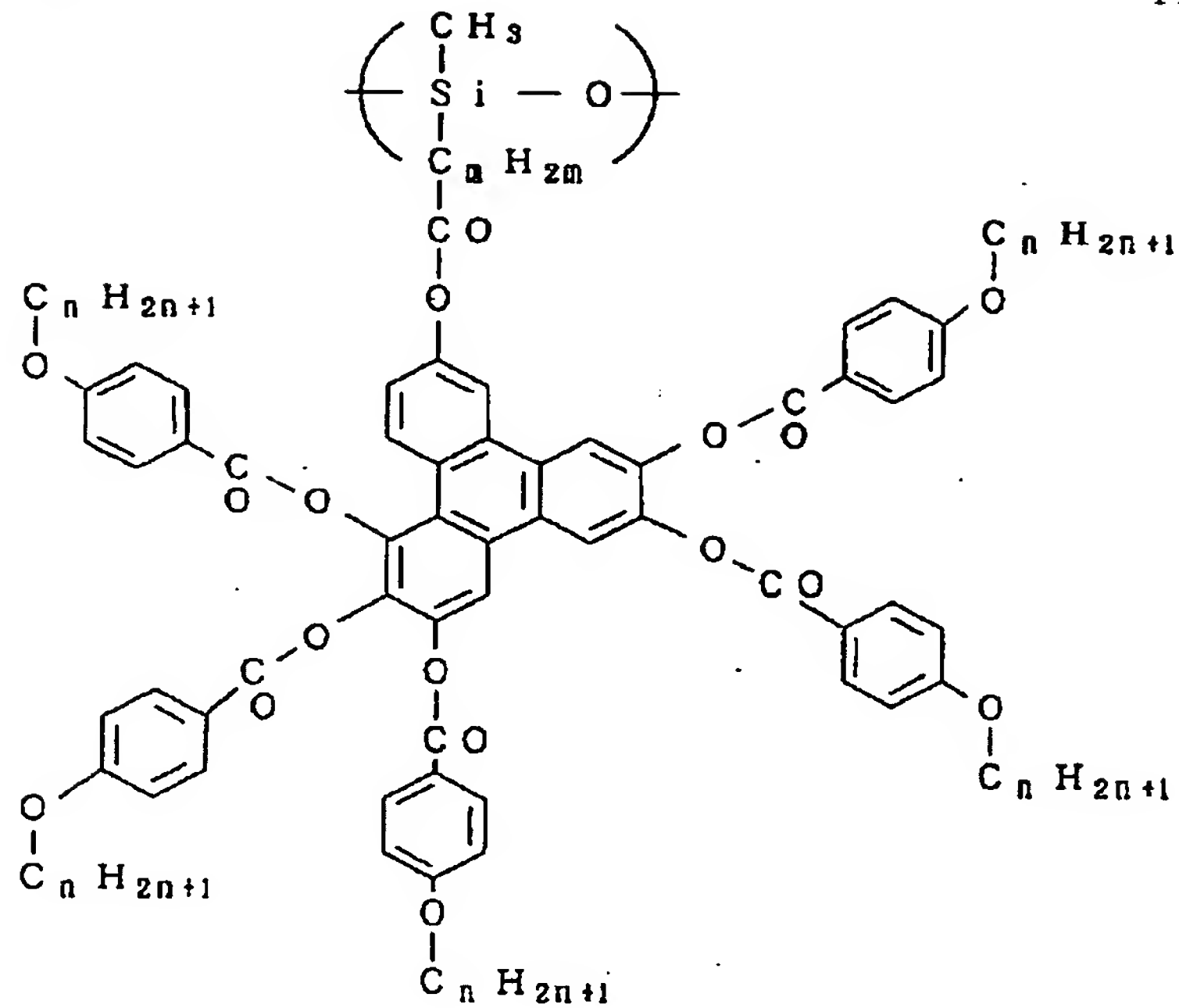
ただし、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3  
 以上14以下の整数、 $m$ は2以上16以下の整数、より  
 好ましくは4以上12以下の整数。

\*【0184】  
 【化157】



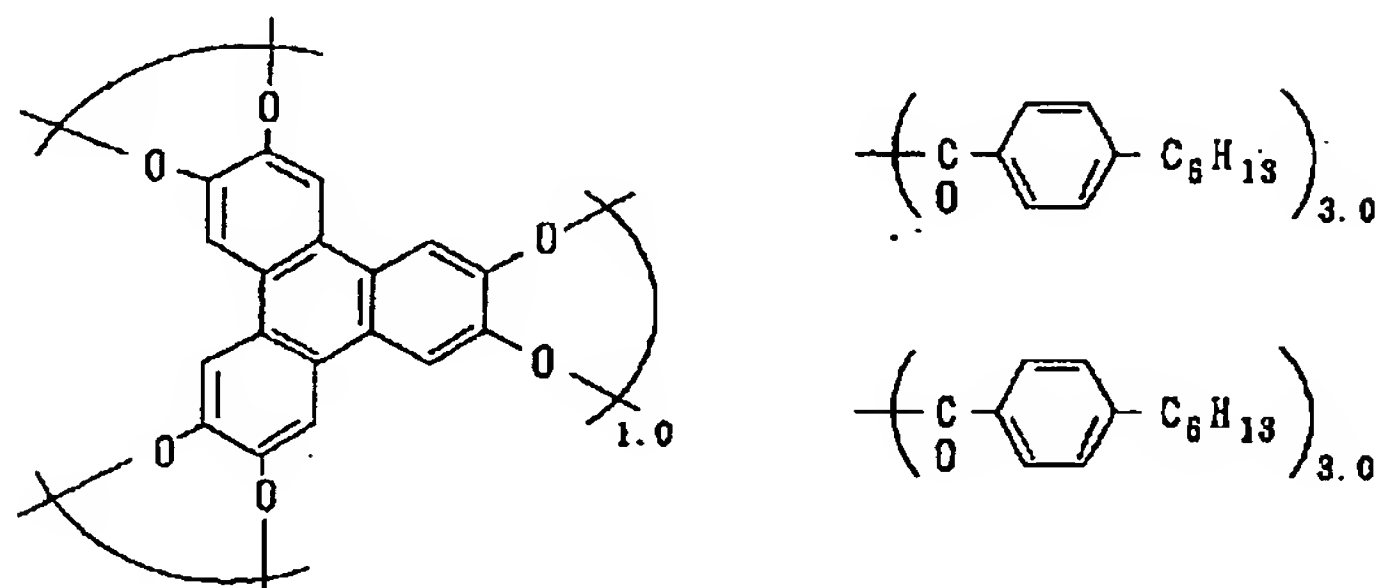
ただし、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3  
 以上14以下の整数。

\*【0185】  
 【化158】



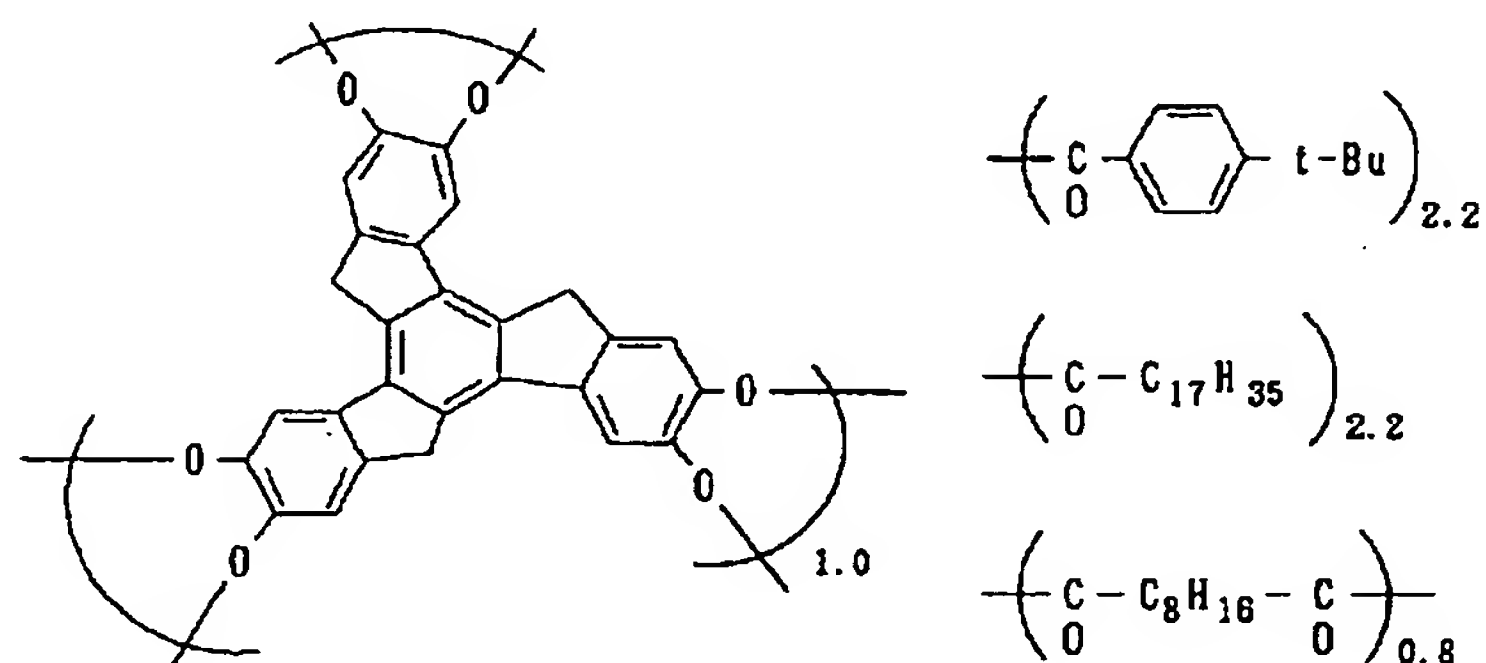
ただし、 $n$ は1以上18以下の整数、より好ましくは3 20\* 【0186】  
 以上14以下の整数、 $m$ は2以上16以下の整数、より 【化159】  
 好ましくは4以上12以下の整数。 \*

式(1)



で表される組成物。ただしカッコ横の数字はモル組成比 ※ 【0187】  
 を表す。 ※ 【化160】

式(2)



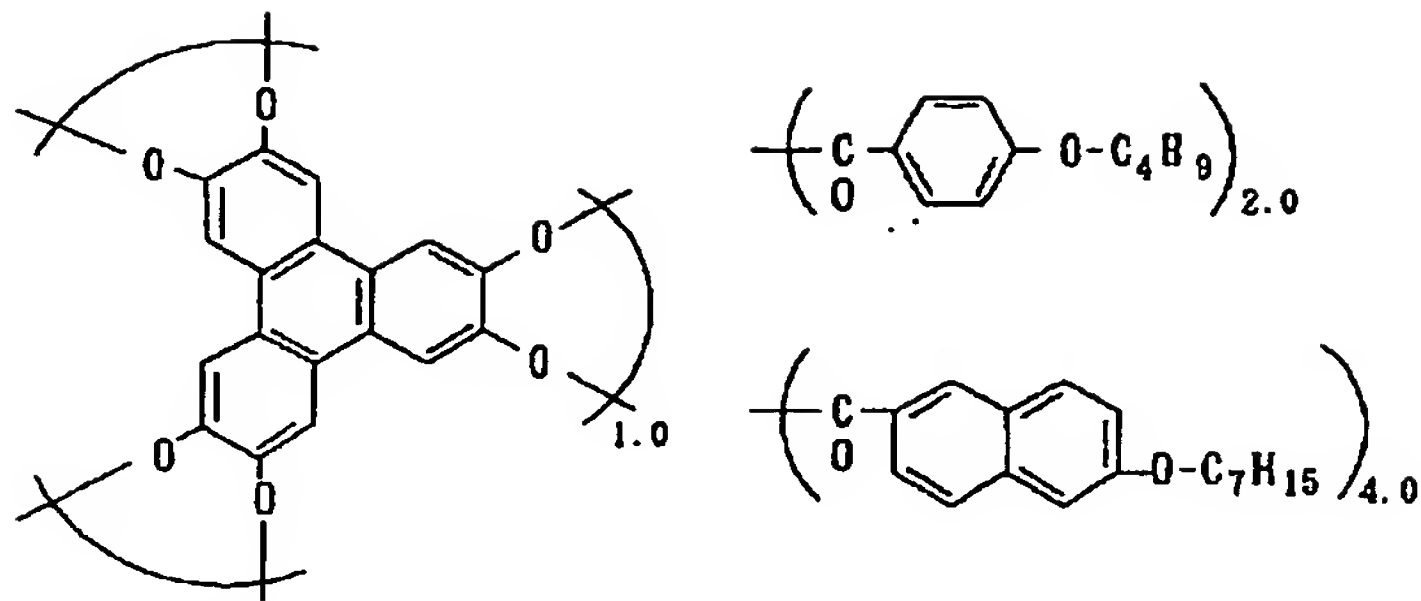
で表されるオリゴマー組成物。ただしカッコ横の数字は  
 モル組成比を表す。

【0188】  
 【化161】



149  
式(3)

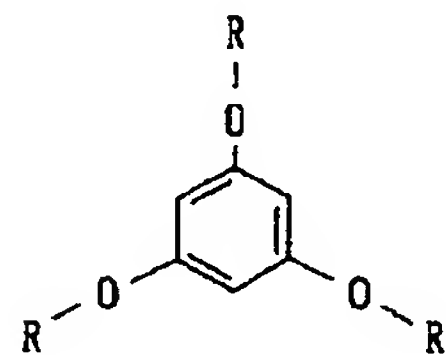
150



で表される組成物。ただしカッコ横の数字はモル組成比を表す。

式(4)

\* 【0189】  
\* 【化162】

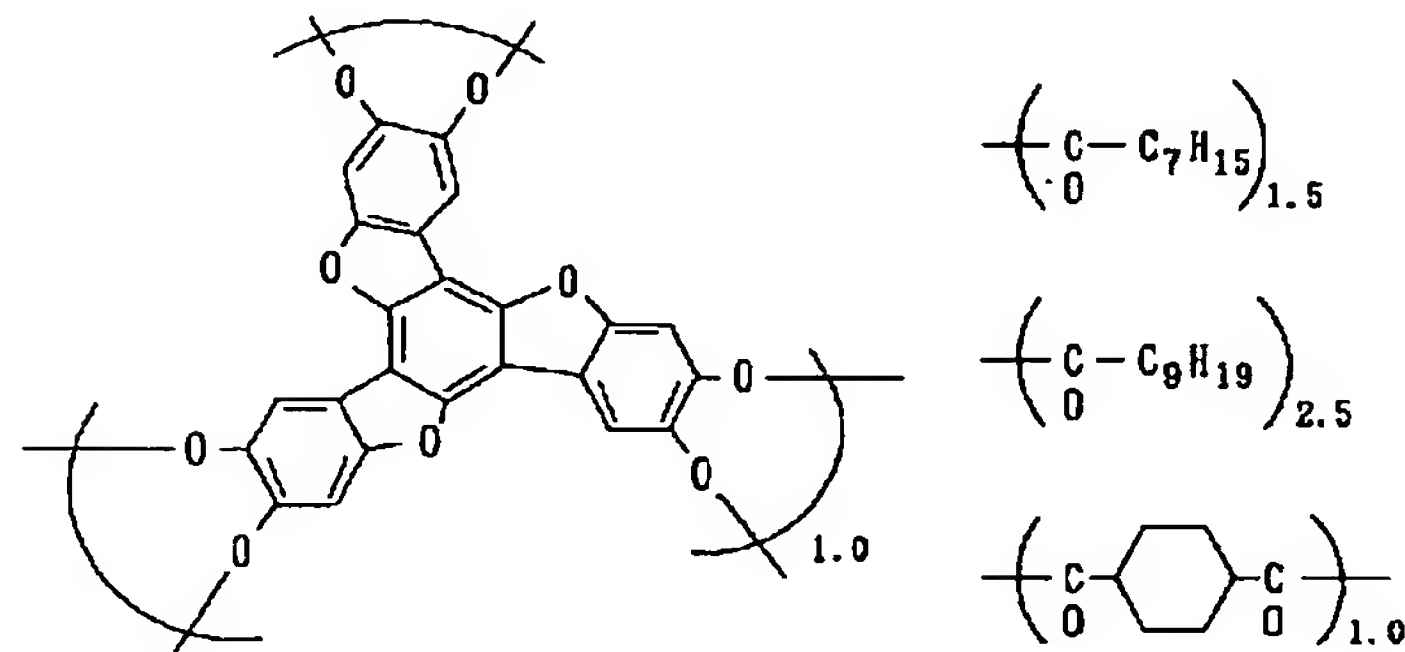


ただし R は  $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}$

で表される化合物。  
【0190】

式(5)

※ 【化163】  
※



で表されるポリマー。ただしカッコ横の数字はモル組成比を表す。が挙げられる。尚、上記ポリマーの平均分子量は、5,000以上100,000以下の範囲である。

【0191】上に例示した構造式は、ディスコティック液晶性化合物の典型的な例であり、本発明に用いられる該化合物は、これらに限定されるものではなく、上述した性質を有するものであれば、如何なる構造のディスコティック液晶性化合物でも単独または組成物として使用することができる。

【0192】本発明に用いられるディスコティック液晶性材料は、液晶相から結晶相へ転移することを避けるために、メソゲンについての複数の置換基が全て同一でない化合物を用いる、また、置換基が全て同一の化合物を用いる場合には、該化合物とは異なる少なくとも1種の化

合物（メソゲンおよび／または置換基の異なる化合物）とを組成物として用いることが好ましい。

【0193】尚、上記のディスコティック液晶性化合物は、分子内にエーテル結合やエステル結合を多く含むものが主であるが、これらの結合生成には公知の反応方法を用いることができる。例えば、エーテル結合生成には、第一アルキルのハロゲン化合物に、アルコキシドイオンを求核置換反応させるWilliamson法などが利用できるし、エステル結合生成には、酸塩化物とアルコールの反応である酸クロライド法や、アルコールのアセチル化物と酸の反応である脱酢酸反応など、特に限定されない。また本発明に用いられる該化合物は、ディスコゲン構成化合物の置換する部位における置換基選択といった反応制御をする必要性が無いので、例えば、構造式の具体的な描写は難しいが、ディスコゲンを構成す

る化合物と該化合物が有する置換部位の数よりも、過剰の多種類にわたって置換基と成りうる化合物とを、一つの反応系内で反応させ、ディスコティック液晶性化合物を得ることも可能である。この場合には、ある種の置換基はあるディスコゲンを構成する化合物の分子中には結合してはいないが、別の該化合物の分子中には結合している、ということが起こることになる。本発明では、液晶相からの結晶相への転移が起こっては望ましくないので、例えば分子構造の対称性を低下させるなど、上記の如き多種類の置換基を用いることは本発明において好ましい態様である。以上説明したディスコティック液晶性材料を本発明において用いる場合、ディスコティック液晶性化合物のみから実質的になる該材料を用いることが好ましい。上記の如きディスコティック液晶性材料を用いて、均一にハイブリッド配向・固定化した補償フィルムを得るには、以下に説明する基板および各工程を踏むことが本発明において好ましい。

【0194】先ず、基板（以下、配向基板という）について説明する。本発明のハイブリッド配向を得るためには、ディスコティック液晶性材料層の上下を異なる界面で挟むことが望ましく、上下を同じ界面で挟んだ場合には、該液晶性層の上下界面における配向が同一となってしまう、本発明のハイブリッド配向を得ることが困難となる。具体的な態様としては、1枚の配向基板と空気界面とを利用し、ディスコティック液晶層の下界面を配向基板に、また上の界面を空気に接するようにする。上下に界面の異なる該基板を用いることもできるが、製造プロセス上、1枚の配向基板と空気界面とを利用する方が好ましい。

【0195】本発明に用いることのできる配向基板は、液晶の傾く向き（ダイレクターの配向基板への投影）を規定できるように、異方性を有している基板であることが望ましい。配向基板が、全く液晶の傾く向きを規定できない場合には、無秩序な方位に傾いた構造しか得られない（ダイレクターを基板へ投影したベクトルが無秩序になる）。本発明に用いることのできる配向基板として、具体的には次のような面内の異方性を有しているものが望ましく、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイト、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリアリレート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、セルロース系プラスチック、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などのプラスチックフィルム基板および一軸延伸フィルム基板、表面にスリット状の溝をつけたアルミ、鉄、銅などの金属基板、表面をスリット状にエッチング加工したアルカリガラス、

ホウ珪酸ガラス、フリントガラスなどのガラス基板、などである。

【0196】本発明においては上記基板に、親水化処理や疎水化処理などの表面処理を施した上記各種基板でもよく、また上記プラスチックフィルム基板にラビング処理を施したラビングプラスチックフィルム基板、またはラビング処理を施したプラスチック膜、例えばラビングポリイミド膜、ラビングポリビニルアルコール膜などを有する上記各種基板、さらに酸化珪素の斜め蒸着膜などを有する上記各種基板なども用いることができる。上記各種配向基板において、本発明の如きディスコティック液晶をハイブリッド配向を形成せしめるのに好適な該基板としては、ラビングポリイミド膜を有する基板、ラビングポリイミド基板、ラビングポリエーテルエーテルケトン基板、ラビングポリエーテルケトン基板、ラビングポリエーテルスルホン基板、ラビングポリフェニレンサルファイド基板、ラビングポリエチレンテレフタレート基板、ラビングポリエチレンナフタレート基板、ラビングポリアリレート基板、セルロース系プラスチック基板を挙げることができる。

【0197】本発明の補償フィルムは、これらの配向基板上に前記のディスコティック液晶材料を塗布し、次いで均一配向過程、固定化過程を経て得られる。ディスコティック液晶性材料の塗布は、各種溶媒に該材料を溶解したディスコティック液晶性材料溶液、または、該材料を熔融した状態のものを用いて行うことができるが、プロセス上、溶媒にディスコティック液晶性材料を溶解した該溶液を用いて塗布する、溶液塗布が好ましい。溶液塗布について説明する。

【0198】ディスコティック液晶性材料を溶媒にとかし所定濃度の溶液を調製する。この際の溶媒は該液晶性材料の種類にもよるが、通常、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、オルソジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、フェノール、パラクロロフェノールなどのフェノール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン、1, 2-ジメトキシベンゼンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、酢酸エチル、t-ブチルアルコール、グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、トリエチルアミン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ブチロニトリル、二硫化炭素などおよびこれらの混合溶媒などが用いられる。

【0199】溶液の濃度は、該液晶性材料の溶解性や最終的に目的とする補償フィルムの膜厚に依存するため一概にはいえないが、通常1から60重量%の範囲で使用

され、好ましくは3から40重量%の範囲である。これらのディスコティック液晶性材料溶液を、次に上記の配向基板上に塗布する。塗布の方法としては、スピンコート法、ロールコート法、プリント法、カーテンコート法（ダイコート法）、浸漬引き上げ法などを採用できる。塗布後、溶媒を除去し、基板上に膜厚の均一な液晶材料の層をまず形成させる。溶媒除去条件は特に限定されず、溶媒がおおむね除去でき、該液晶性材料の層が流動したり流れ落ちたりさえしなければ良い。通常、室温での風乾、ホットプレートでの乾燥、乾燥炉での乾燥、温風や熱風の吹き付けなどを利用して溶媒を除去する。

【0200】この塗布・乾燥工程の段階は、まず基板上に均一にディスコティック液晶性材料の層を形成させることが目的であり、該液晶性材料層は、まだハイブリッド配向を形成してない。ハイブリッド配向させるためには、次の熱処理を行うことが本発明においては好ましい。熱処理は、ディスコティック液晶性材料の液晶転移点以上で行う。すなわち該液晶性材料の液晶状態で配向させるか、または、一旦液晶相を呈する温度範囲よりもさらに高温の等方性液体状態にした後、液晶相を呈する温度範囲にまで温度を下げることにより行う。通常、熱処理の温度は、50℃から300℃の範囲で行われ、特に100℃から250℃の範囲が好適である。

【0201】また、液晶が十分な配向をするために必要な時間は、ディスコティック液晶性材料により異なるため一概にはいえないが、通常5秒から2時間の範囲で行われ、好ましくは10秒から40分の範囲、特に好ましくは20秒から20分の範囲である。5秒より短い場合、該液晶性材料層の温度が所定温度まで上がりきらず配向不十分となる恐れがあり、また、2時間より長い場合には、生産性が低下するので好ましくない。以上の工程により、まず液晶状態においてハイブリッド配向を形成することができる。

【0202】尚、本発明では、上記の熱処理工程において、ディスコティック液晶性材料を配向させるために磁場や電場を用いても特に構わない。しかし、熱処理しつつ磁場や電場を印加した場合、印加中は均一な場の力が液晶性材料層に働くために、液晶のダイレクターは一定の方向に向きやすくなり、ダイレクターがフィルムの膜厚方向で変化している本発明のハイブリッド配向は得られにくくなる。一旦、ハイブリッド配向以外、例えばホメオトロピック、チルト配向またはそれ以外の配向を形成させた後、場の力を取り除けば熱的に安定なハイブリッド配向を得ることはできるが、プロセス上特にメリットはない。こうして得られた液晶状態のハイブリッド配向を、次に冷却することにより、該配向形態を損なうことなく固定化し、本発明の補償フィルムを得る。

【0203】一般に、冷却の過程で結晶相が出現する場合、液晶状態における配向は結晶化にともない破壊されてしまうが、本発明に用いるディスコティック液晶性材

料は、結晶相を全く有しないか、潜在的に結晶相を有していても冷却時には結晶相が現れない性質を持ったものの、あるいは明瞭な結晶転移点および液晶転移点は確認されないもののフィルムの使用温度範囲内においては流動性がなく、且つ、外場や外力を加えても配向形態が変化しない、というような性質のものをを用いるため、結晶化による配向形態の破壊は起こらない。

【0204】本発明の補償フィルムは、ディスコティック液晶性材料の液晶転移点以下に冷却することにより好適な該フィルムを得ることができる。冷却は、熱処理雰囲気中から室温中に取り出すだけで均一に固定化することができる。また、空冷、水冷などの強制冷却、徐冷などを行っても何ら差し支えなく、さらに冷却速度にも特に制限はない。固定化後の補償フィルムの膜厚は、用いる液晶セルのパラメーターや本補償フィルムに用いるディスコティック液晶性材料の屈折率特性に依存するので一概には言えないが、通常0.1μm以上50μm以下の範囲であり、より好ましくは、0.2μm以上30μm以下の範囲、特に好ましくは、0.5μm以上15μm以下の範囲である。膜厚が0.1μm未満の時は、補償効果が十分得られない恐れがある。膜厚が50μmを超える場合は、ディスプレイの表示が不必要に色づく恐れがある。

【0205】また、本発明においてハイブリッド配向のフィルムの膜厚方向における角度は、フィルムのダイレクターとフィルム平面とのなす角度の絶対値が、フィルムの上面または下面の一方においては、60度以上90度以下の範囲内、また当該面の反対面においては、0度以上50度以下の範囲内である。使用するディスコティック液晶性材料、配向基板などを適宜選択することにより所望の角度にそれぞれ調整することができる。また、いったんフィルムを形成した後でも、例えば、フィルム表面を均一に削る、溶剤に浸してフィルムの表面を均一に溶かす、などといった方法を用いることにより所望の角度に調節することができる。尚この際に用いられる溶剤は、ディスコティック液晶性材料、配向基板の種類によって適宜選択する。

【0206】以上の工程によって得られる本発明の補償フィルムは、従来ディスコティック液晶からは得ることができなかった、ハイブリッド配向という配向形態を均一に配向・固定化したものであり、また、該配向を形成しているので、該フィルムの上下は等価ではなく、また面内方向にも異方性があり、配置の仕方によって様々な特性を引き出すことが可能となる。本発明の補償フィルムを実際にハイブリッドネマチック配向の駆動用液晶セルに配置する場合、該フィルムの使用形態として上述の配向基板を該フィルムから剥離して、補償フィルム単体で用いる、配向基板上に形成したそのままの状態を使用する、ということが可能である。

【0207】フィルム単体として用いる場合には、配向



基板を補償フィルムとの界面で、ロールなどを用いて機械的に剥離する方法、構造材料すべてに対する貧溶媒に浸漬したのち機械的に剥離する方法、貧溶媒中で超音波をあてて剥離する方法、配向基板とフィルムとの熱膨張係数の差を利用して温度変化を与えて剥離する方法、配向基板そのもの、または配向基板上の配向膜を溶解除去する方法などを例示することができる。剥離性は、用いるディスコティック液晶性材料と配向基板の密着性によって異なるため、その系に最も適した方法を採用すべきである。

【0208】次に、配向基板上に形成した状態で補償フィルムを用いる場合、配向基板が透明で光学的に等方であるか、あるいは配向基板が液晶表示装置にとって必要な部材である場合には、そのまま目的とする液晶表示素子として使用することができる。さらに、配向基板上でディスコティック液晶性材料を配向固定化して得られた、本発明の補償フィルムを該基板から剥離して、光学用途により適した別の基板上に移しかえて使用することもできる。

【0209】例えば、使用する配向基板が、ハイブリッド配向形態を得るために必要なものではあるが、液晶表示装置に対して好ましくない影響を与えるような該基板を用いた場合、その基板を配向固定化後の補償フィルムから除去して用いることができる。具体的には次のような方法を採用することができる。目的とする液晶表示装置に組み込む液晶表示素子に適した基板（以下、第2の基板と言う）と配向基板上の補償フィルムとを、接着剤または粘着剤を用いて貼りつける。次に、配向基板と本発明の補償フィルムの界面で剥離し、補償フィルムを液晶表示素子に適した第2の基板側に転写して液晶表示素子を製造することが可能である。

【0210】転写に用いられる第2の基板としては、適度な平面性を有するものであれば特に限定されないが、ガラスや透明で光学的等方性を有するプラスチックフィルムが好ましい。かかるプラスチックフィルムの例としては、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、アモルファスポリオレフィン、トリアセチルセルロースあるいはエポキシ樹脂などをあげることができる。なかでもポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、トリアセチルセルロース、ポリエーテルスルフォンなどが好ましく用いられる。また、光学的に異方性であっても、液晶表示装置にとって必要な部材である場合には、そのまま使用することができる。このような例としては、ポリカーボネートやポリスチレンなどのプラスチックフィルムを延伸して得られる位相差フィルム、偏光フィルムなどがあげられる。

【0211】さらに、用いられる第2の基板の例としてハイブリッドネマチック配向の駆動用液晶セルそのもの

をあげることができる。該液晶セルは、上下2枚の電極付きガラス基板を用いており、この上下いずれか、あるいは両面のガラス上に本発明の補償フィルムを転写すれば、本補償フィルムの組み込みがすでに達成されたことになる。また駆動用液晶セルを形成するガラス基板そのものを配向基板として本発明の補償フィルムを製造することももちろん可能である。転写に用いられる第2の基板と本発明の補償フィルムとを貼りつける接着剤または粘着剤は、光学グレードのものであれば特に制限はないが、アクリル系、エポキシ系、エチレン-酢ビ共重合体系、ゴム系、ウレタン系あるいはこれらの混合系などを用いることができる。

【0212】本発明の補償フィルムを液晶表示素子に適した第2の基板への転写は、接着後配向基板を該フィルムとの界面で剥離することにより行える。剥離の方法は、上述でも説明したが、ロールなどを用いて機械的に剥離する方法、構造材料すべてに対する貧溶媒に浸漬したのち機械的に剥離する方法、貧溶媒中で超音波をあてて剥離する方法、配向基板と該光学フィルムとの熱膨張係数の差を利用して温度変化を与えて剥離する方法、配向基板そのもの、または配向基板上の配向膜を溶解除去する方法などを例示することができる。剥離性は、用いるディスコティック液晶性材料と配向基板の密着性によって異なるため、その系に最も適した方法を採用すべきである。また本発明の補償フィルムには、表面の保護のために透明プラスチックフィルムなどの保護層を設けることもできる。

【0213】このようにして得られた補償フィルムは、ハイブリッドネマチック配向の駆動用液晶セルに対して色補償および視野角補償を同時に行うことができる。以下に、本発明の補償フィルムを組み込んだ、ハイブリッドネマチック配向の駆動用液晶セルを搭載した液晶ディスプレイシステムにおける各部材のパラメーターや軸配置について説明する。但し、以下に説明する組み込み例は、あくまでも例示であり、本発明の補償フィルムの組み込み例はこれらに限定されるものではない。

【0214】まず、2枚の偏光板を用いる場合について説明する。色補償のために、正面からみたときの補償フィルムのみかけのリターデーション（以下、面内リターデーションとも呼ぶ）と黒表示に対応する駆動用液晶セル中の液晶配向によって生じる面内リターデーションは、絶対値が互いに等しく、かつそれぞれの遅相軸が互いに直交していなければならない。駆動用液晶セルの面内リターデーションの遅相軸は、通常基板のラビング等の配向処理の方向に平行である。一方、本発明の補償フィルムの面内リターデーションに関しては、ディスコティック液晶のダイレクターをフィルム面内に投影したとき得られる方向が見かけ上進相軸で、それと垂直な面内の方向が遅相軸となっている。すなわち駆動用液晶セルの基板の配向処理方向と、本発明の補償フィルムのダイ

10

20

30

40

50

レクターをフィルム面内に投影したとき得られる方向とを、平行もしくは反平行にすることが色補償において好ましい配置である。黒表示時のセルの面内リターデーションは採用するセルの膜厚や駆動条件、さらにはノーマリーホワイトモードで用いるかノーマリーブラックモードで用いるか、セルの液晶に誘電異方性が正のものをを用いるか負のものをを用いるかによって異なり一概には言うことはできないが、550nmの単色光に対し、通常10nmから3000nmの範囲、より好ましくは20nmから2000nmの範囲、特に好ましくは30nmから1000nmの範囲にある。さらに、白表示時のセルの面内リターデーションと黒表示時のセルの面内リターデーションとの差の絶対値は、550nmの光に対し270nm前後の値とすることが明るい表示を得る上で好ましい。白表示時の表示装置全体での面内リターデーションは、セルの面内リターデーションと補償フィルムの面内リターデーション（絶対値は黒表示時のセルの面内リターデーションにほぼ等しい）の差になるが、それは白表示時と黒表示時のセルの面内リターデーションの差にほぼ等しい。この値が $\lambda/2$ 板条件に近いとき、下偏光板を通過した直線偏光は90度振動方向を変え、論理的にはほぼ全量が上偏光板を通過できる（実際には、吸収や反射等の影響によるロスがある）。

【0215】視野角補償のための配置について説明する。上で述べた色補償のための配置は視野角補償のためにも好ましい配置となっている。すなわち色補償を達成した結果、液晶セル中の液晶のダイレクターは図1のzx平面内にあり厚み方向で変化しているのに対し、本発明の補償フィルムのディスコティック液晶のダイレクターも同じくzx平面内にあり厚み方向で変化するようになっている。このため図1のyz平面にそって進む光が液晶セルを通過することによって生じる位相差と旋光分散を、本補償フィルムにより打ち消すことができるようになり、視野角が広がることになる。一方図1のzx平面にそって斜めに進む光に対して液晶セルは位相差を生じさせるが、補償フィルムはこの位相差を打ち消すことができる。

【0216】視野角補償のためには、このような配置の条件を満たしていれば、特に他のパラメーターに関して制限はないが、液晶の複屈折と膜厚との積の絶対値が、駆動用液晶セルと補償フィルムとでほぼ等しいことがより好ましい。ここでいう複屈折とは、液晶が本来持っている屈折率の異方性であり、仮に液晶のダイレクターが一方向を向くように一軸に配向せしめたとき得られる、光軸方向の屈折率とそれに垂直な方向の屈折率との差のことである。このような複屈折と膜厚との積は駆動用液晶セルと補償フィルムに対し、通常100nm以上3000nm以下、より好ましくは200nm以上2000nm以下、特に好ましくは300nm以上1500nm以下である。ただし、複屈折と膜厚を乗じて得られる値

は、駆動用液晶セルと補償フィルムとで完全に一致している必要は必ずしもなく、両者の間に大きな差がある場合でも、補償フィルムの無いときと比較すればやはり顕著な視野角補償効果が得られる。これに対し、前述の色補償のための駆動用液晶セルと補償フィルムのマッチングは、より高い精度が要求される。

【0217】以上述べたような色補償と視野角補償の観点から、本発明の補償フィルムと駆動用液晶セルの配置に関して模式的に示せば、図4、図5のようなパターンを例示することができる。いずれの場合でも、ハイブリッドネマチック配向の駆動用液晶セル中のネマチック液晶のダイレクター（分子の長軸方向にほぼ一致、図4では省略してある）と本発明の補償フィルムを形成しているディスコティック液晶のダイレクターは全てzx平面内にある。これらのうちより好ましいのは(a),

(b), (c), (d)のパターンであり、特に

(a), (b)が好ましい。ただし本発明はこれらの典型的な配置パターンに限定されるものではない。

【0218】偏光板の配置は図1と同様である。すなわち、駆動用液晶セル中の液晶のダイレクターの該液晶セル基板への投影方向に対し、偏光板の透過軸がなす角度はおよそ45度もしくはおよそ135度である。さらに上下の偏光板は、互いに透過軸が略直交した関係にある。上下の偏光板の直交条件からのずれは、通常±20度以内、より好ましくは±10度以内、特に好ましいのは完全に直交している場合である。なお、偏光板の透過軸を互いに平行にした場合でも、本発明の補償フィルムのパラメーターを変えることにより、表示は可能である。この場合、補償フィルムの面内リターデーションと黒表示時のセルの面内リターデーションの差の絶対値が、光の波長の半分になるようにする（例えば550nmの光に対し、270nm程度）。しかし黒表示に色づきが生じる恐れがあるのであまり好ましいとはいえない。

【0219】本発明の補償フィルムを組み込んだ液晶表示装置は、通常直視型として用いるが、反射型として用いることもできる。直視型の場合は下偏光板の下側に光源を配置するが、反射型の場合は下偏光板の下に反射板を配置する。反射板としては、光を高効率で反射できるものであればよく、特に限定されないが、通常、アルミニウム、銀などの金属蒸着膜、フィルム状またはシート状のアルミニウムなどを用いることができる。またテフロンシートのような拡散効果を持つ反射板を用いることもできる。次に、本発明の特殊な場合として、偏光板を1枚のみ用いた反射型の表示装置を挙げることができる。この場合、ハイブリッドネマチック配向の駆動用液晶セルの上に偏光板を配置し、該液晶セルの下に反射板を配置する。補償フィルムは偏光板と反射板の間の位置に配置する。駆動用液晶セル中の液晶のダイレクターの該液晶セル基板への投影方向に対し、偏光板の透過軸が



なす角度はおよそ 45 度もしくはおよそ 135 度とする。ハイブリッドネマチック配向の駆動用液晶セルと補償フィルムの配置関係は図 4 と同じである。ただし、補償フィルムと黒表示時の該液晶セルの面内リターデーションは同一ではなく、両者の差の絶対値が光の波長の  $1/4$  (例えば 550 nm の光に対して、140 nm 程度) になるようにする。この場合黒に着色が起こるが、偏光板の吸収による光のロスが軽減されるので明るさは向上する。このシステムは、表示品位よりも明るさを重視する反射型の表示装置として使用することが可能である。

【0220】 以上のように、本発明の補償フィルムを配置したハイブリッドネマチック配向の液晶表示装置は、コントラストが高く、かつ広い視野角が得られる。また、ハイブリッドネマチック液晶セルの緩やかなリターデーションの電圧依存性を生かした良好な階調表示を行うこともできる。

#### 【0221】

【実施例】 以下に実施例を述べるが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお実施例で用いた各分析法

(化学構造決定) 400 MHz の  $^1\text{H}$ -NMR (日本電子製 JNM-GX400) で測定した。

【0222】 (光学顕微鏡観察) オリンパス製の偏光顕微鏡 BX-50 を用いて、オルソスコープ観察およびコンスコープ観察を行った。また、液晶相の同定はメトラーホットステージ (FP-80) 上で加熱しながらテクスチャー観察することにより行った。

(偏光解析) (株) 溝尻光学工業所製エリプソメーター DVA-36VWLD を用いて行った。リターデーションの値は 550 nm の波長におけるものを採用した。

【0223】 (屈折率測定) アタゴ (株) 製アッペ屈折計 Type-4T を用いて行った。なお光源にはナトリウムランプを用いた。屈折率の値は、屈折率の波長分散のデータをもとに、550 nm における値に補正した。

(膜厚測定) (株) 小坂研究所製高精度薄膜段差測定器 ET-10 を主に用いた。また、干渉波測定 (日本分光 紫外・可視・近赤外分光光度計 V-570) と屈折率のデータから膜厚を求める方法も併用した。

#### 【0224】 実施例 1

ヘキサヒドロキシトリフェニレン 50 mmol、p-ヘキシル安息香酸クロリド 150 mM、p-ヘキシルオキシ安息香酸クロリド 50 mmol を 1 リットルの乾燥したピリジンに溶かし、窒素雰囲気下、90℃で 5 h 溶液を攪拌した。次いで反応液を 10 リットルの水に投入し、沈澱をろ過により分離し、0.1 N 塩酸洗浄、純水洗浄し、乾燥過程を経て、式 (1) のディスコティック液晶性材料 (茶褐色の粉末 62 g) を得た。この材料をメトラーホットステージ上で観察すると、シュリーレン

模様が見られ ND 相をもつことがわかり、また冷却しても結晶相は全く現れなかった。この材料 10 g を 30 g の 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶かし 25 重量%の溶液を調製し、ラビングポリイミド膜を有する 15 cm 角のガラス基板上にスピコート法により塗布し、次いで 60℃のホットプレート上で乾燥し、オーブンで 240℃で 30 分間熱処理した後、室温中に取り出して冷却し、透明な基板上に補償フィルム 1 を得た。

【0225】 該フィルムの膜厚は 6.0  $\mu\text{m}$  であった。また後述する屈折率測定により式 (1) のディスコティック液晶性材料の複屈折は 0.10 であり、これと膜厚との積は 600 nm となった。またエリプソメーターを用いて偏光解析を行ったところ、まず正面での見かけのリターデーション値は 300 nm であった。遅相軸はラビング方向と垂直なフィルム面内の方向にあった。

【0226】 次に互いに偏向方向が直交した一対の偏光板の間に基板上に形成したままの補償フィルム 1 を挟み、補償フィルム中の液晶のダイレクターの補償フィルム面への投影ベクトルと、偏光子の透過軸が 45 度の角度をなすように配置し、基板ごと補償フィルム 1 をダイレクターの補償フィルム面への投影ベクトル方向 (ラビング方向と一致) にそって傾け、みかけのリターデーション値を測定した。その結果、図 6 のグラフが得られ、次に述べる屈折率を考慮し、リターデーションの入射角度依存性をシミュレーションして平均チルト角 35 度という結果を得た。また図 5 より液晶のダイレクターは、基板のラビング方向に対して図 6 中に示したような方向に傾いていることがわかった。

【0227】 なお、屈折率測定は以下のようにして行った。ラビングポリイミド膜を有する高屈折率ガラス上に、補償フィルム 1 と同様に補償フィルムを形成し、アッペ屈折計で屈折率測定を行った。屈折計のプリズム面に、ガラス基板が接するように置き、補償フィルムの基板界面側が空気界面側より下にくる配置としたとき、面内の屈折率には異方性がなく 1.66 で一定であり、厚み方向の屈折率もほぼ一定で 1.56 であった。このことからガラス基板側では、円盤状の液晶分子が基板に平行に平面配向していることがわかった (ダイレクターが基板平面に垂直)。次に屈折計のプリズム面に、補償フィルムの空気界面側が接するように配置した場合、ラビング方向と平行な面内の屈折率は 1.56 で、ラビングと垂直な面内の方向は 1.66 で、厚み方向は試料の方向に依らず 1.66 で一定であった。このことから空気界面側では、円盤状の液晶分子は、基板とラビング方向に垂直な方向に配向していることがわかった (ダイレクターが基板平面に平行)。こういった屈折率構造は、フィルム 1 でも同じである。このことから補償フィルム 1 のもつ固有の屈折率は、ダイレクターに平行な方向で 1.56 ( $n_e$ )、ダイレクターに垂直な方向で 1.66 ( $n_o$ ) であり、その差は 0.10 であることが分か

った。

【0228】このような構造をもつ補償フィルム1を用い、互いに偏光方向が直交した一対の偏光板とハイブリッドネマチック配向の駆動用液晶セルとを組合せ、図7のように配置した(図4(a)に相当)。該液晶セルの作製は以下のようにして行った。ITO膜を有するガラス基板を2枚用意し、1枚はポリイミド膜をITO膜上に形成させた後ラビングして、平面配向基板とした。もう1枚はITO膜の上に *tetrachloro-μ-hydroxo-μ-myristatodichromium* (III) の膜を形成させ、垂直配向基板とした。これら2枚の基板の間にビーズ状のスペーサーを入れ、4.7 μmのギャップを形成した後、メルク社製の誘電異方性が正の液晶ZLI-2777 ( $\Delta n = 0.128$ ,  $\Delta \epsilon = +8.8$ ) を注入した。液晶セルの駆動は、0V, 2.0Vおよび4.0Vで行い、補償フィルムの搭載により、0Vで黒、4.0Vで白、2.0Vで中間調が得られた(すなわちノーマリーブラックモード)。なお液晶セル単体に対して面内のみかけのリターデーションを測定したところ、0Vで300nm、4.0V印加時で30nmであった。透過率の視野角依存性を測定し、図8の結果を得た。補償フィルムの搭載により上下左右の視野角が広く、色補償が成された液晶表示装置が得られることがわかった。

#### 【0229】実施例2

ヘキサアセトキシトルクセン50mmol、*t*-ブチル安息香酸112mmol、ステアリン酸112mmol、デカン二酸38mmolを用い、これをガラスフラスコ中、窒素雰囲気下でメカニカルスターラーで激しくかき混ぜながら280℃で窒素雰囲気下8時間加熱し、次いで1mmHgの真空下290℃で1時間加熱することによりディスコゲンの一部が二官能性の置換基で連結されたオリゴマー性のディスコティック液晶性材料(式(2))を得た。式(2)の化合物はテトラクロロエタンに溶かした後、大量のメタノール中で再沈して精製した。精製した該材料をメトラーホットステージで観察したところ、高温でND相を有し、一旦ND相を示した後は冷却しても結晶相は全く現れなかった。また、ND相から冷却した固定化物は、再度加熱しても150℃以下では全く流動性がなかった。この材料をテトラクロロエタン/フェノール(重量比1:1)混合溶媒に溶かし、15重量%の溶液を調製した。次いでラビングポリイミド膜を有するガラス基板(30cm角、厚み1.1mm)上に印刷法により塗布し、風乾し、220℃で30分熱処理した後、室温中に取り出し冷却・固定化させた。得られた基板上的補償フィルム2は透明で配向欠陥はなく、厚みは5.0 μmであった。屈折率測定により、液晶のダイレクターは配向基板界面においては基板にほぼ垂直、空気界面側では基板にほぼ平行であり、 $n_e = 1.56$ ,  $n_o = 1.65$ であった。これより  $n_o$

と  $n_e$  の屈折率差は0.09であり、これと膜厚との積は450nmとなった。また面内の見かけのリターデーション値は30nmで、遅相軸はラビング方向と垂直な面内の方向にあった。

【0230】フィルム2を用い、実施例1で作製したハイブリッドネマチック配向の駆動用液晶セルに載せ、図9の配置にした(図4(a)に相当)。液晶セルの駆動は、0V, 2.0Vおよび4.0Vで行い、補償フィルムの搭載により、0Vで白、4.0Vで黒、2.0Vで中間調が得られた(すなわちノーマリーホワイトモード)。その結果、図10に示したような視野角の広い特性および色補償特性が得られた。

#### 【0231】実施例3

実施例2の図8の構成に対し、下の光源を取り除き、アルミ反射板を設置し、図11に示したような反射型の表示装置を作製した(図4(a)に相当)。セルの駆動条件は実施例2と同じにした。その結果視野角の広く色補償が成された表示が得られた。

#### 【0232】実施例4

ディスコティック液晶性材料として、式(3)および式(4)の重量比4:1の混合物を用いた。この化合物を、キシレンに溶かし12wt%の溶液を得た。次いで、ロールコーターにより幅25cmのラビングポリイミドフィルム(厚さ100 μmのデュボン社製カプトンフィルムをラビングしたもの)に10mの長さにならって塗布した。100℃の熱風で乾燥し、250℃で5分熱処理した後、冷却して液晶相を固定化したラビングポリイミドフィルム上の補償フィルム3を得た。

【0233】ポリイミドフィルムが透明性に欠け補償板用基板として用いるには問題があるため、補償フィルム3を光学グレードのポリエーテルスルホンに粘着剤を介して転写した。操作は、粘着処理を施したポリエーテルスルホンとラビングポリイミドフィルム上のフィルム3とを、粘着層とフィルム3が接するようにして貼り合わせ、次いでラビングポリイミドフィルムを剥離することにより行った。なお、転写操作のため補償フィルム3と基板の関係は、ポリイミドフィルム上と粘着層を有するポリエーテルスルホン上とは逆になっており、剥離後のフィルム3のダイレクターは、粘着層と接している側でフィルム面に略平行、空気側でフィルム面に略垂直となっている。

【0234】フィルム3の膜厚は5.9 μmであった。屈折率はダイレクター方向が1.54、ダイレクターに垂直な方向が1.67であった。面内のみかけのリターデーションは400nmであった。この粘着層を有するポリエーテルスルホン上の補償フィルム3を用い、ハイブリッドネマチック配向駆動用液晶セルに載せ、図12の配置にした(図4(b)に相当)。駆動用液晶セルの作製は以下のようにして行った。ITO膜を有するガラス基板を2枚用意し、1枚はポリイミド膜をITO膜



上に形成させた後ラビングして、平面配向基板とした。もう1枚はオクタデシルトリクロロシランのトルエン溶液に浸すことによって表面を疎水化処理して、垂直配向基板とした。これら2枚の基板の間にビーズ状のスペーサーを入れ、10.8  $\mu\text{m}$ のギャップを形成した後、メルク社製の誘電異方性が負の液晶ZLI-2857 ( $\Delta n = 0.074$ ,  $\Delta \epsilon = -1.5$ )を注入した。液晶セルの駆動は、0V, 3.5V, 7.0Vで行い、補償フィルムの搭載により、0Vで白、7.0Vで黒、3.5Vで中間調が得られた(すなわちノーマリーホワイトモード)。なお液晶セル単体に対して面内のみかけのリターデーションを測定したところ、0Vで400nm、7.0V印加時で670nmであった。透過率の視野角依存性を測定し、図13の結果を得た。補償フィルムの搭載により、優れた色補償および視野角補償が得られた。

#### 【0235】実施例5

ディスコティック液晶性材料として、式(4)のシクロヘキサジカルボン酸単位でメソゲンを連結させた分子量13,000のポリマーを用いた。尚、分子量はGPC測定により、ポリスチレン換算で求めた。このポリマーは、結晶相を持たず、ND相より低温でガラス転移を示した。 $T_g$ は68°Cであった。このポリマーを、p-クロロフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(重量比6:4)に加熱しながら溶かし、16wt%の溶液を得た。

【0236】次いで、ロールコーターにより幅25cmのラビング処理をしたポリフェニレンサルファイドフィルムに10mの長さにならって塗布した。100°Cの熱風で乾燥し、220°Cで30分熱処理した後、冷却して液晶相をガラス固定化したラビングポリフェニレンサルファイド上の補償フィルム4を得た。

【0237】ポリフェニレンサルファイドフィルムが透明性に欠け補償板用基板として用いるには問題があるため、補償フィルム4を光学グレードのトリアセチルセルロースフィルムにUV硬化型接着剤を介して転写した。剥離転写操作は実施例3と同様な方法で行った。フィルム4の膜厚は15  $\mu\text{m}$ であった。ディスコティック液晶のダイレクターは、接着剤層と接している側でフィルム面に略平行、空気側でフィルム面に略垂直となっていた。屈折率はダイレクター方向が1.56、ダイレクターに垂直な方向が1.64であった。面内のみかけのリターデーションは50nmであった。

【0238】この接着剤層を有するトリアセチルセルロースフィルム上の補償フィルム4を、ハイブリッドネマチック配向セルに載せ、図14の配置にした(図4(b)に相当)。セルの作製は以下のようにして行った。ITO膜を有するガラス基板を2枚用意し、1枚はポリイミド膜をITO膜上に形成させた後ラビングし

エトキシシランのトルエン溶液に浸すことによって表面を疎水化処理して、垂直配向基板とした。これら2枚の基板の間にビーズ状のスペーサーを入れ、9.4  $\mu\text{m}$ のギャップを形成した後、メルク社製の誘電異方性が正の液晶ZLI-2777を注入した。液晶セルの駆動は、0Vおよび2.5Vで行い、補償フィルムの搭載により、0Vで白、2.5Vで黒表示が得られた(すなわちノーマリーホワイトモード)。なお液晶セル単体に対して面内のみかけのリターデーションを測定したところ、0Vで600nm、2.5V印加時で190nmであった。得られた反射型の表示装置は、色補償が成され、明るく、視野角の特性の良いものであった。

#### 【0239】

【発明の効果】ディスコティック液晶をハイブリッド配向固定化した本発明の補償フィルムは、ハイブリッドネマチック配向をもつ液晶セルに対し、優れた色補償、視野角補償を示す。補償後の液晶表示素子は、高性能の表示性能を有し、液晶テレビ、携帯用電子機器のディスプレイ等に用いることができ、工業的にきわめて価値が高い。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】ハイブリッドネマチック配向の駆動用液晶セルを主構成部材とした液晶ディスプレイについて説明した図。(a)電圧無印加時、(b)誘電異方性が正の液晶に対して電圧を印加した場合、(c)誘電異方性が負の液晶に対して電圧を印加した場合。

【図2】ディスコティック液晶のもつ固有の屈折率分布とダイレクターについて説明した図。

【図3】ディスコティック液晶のとり得る配向形態の模式図。図中の矢印がダイレクター。(a)はダイレクターが基板面に垂直な負の一軸性構造。(b)は基板面に対して一定角度チルトした負の一軸性構造。(c)は本発明の補償板が有するダイレクターが厚み方向で徐々に変化するハイブリッド配向。図中の矢印が液晶のダイレクター方向。ダイレクター方向は頭と尾の区別は無いが便宜上矢印とした。

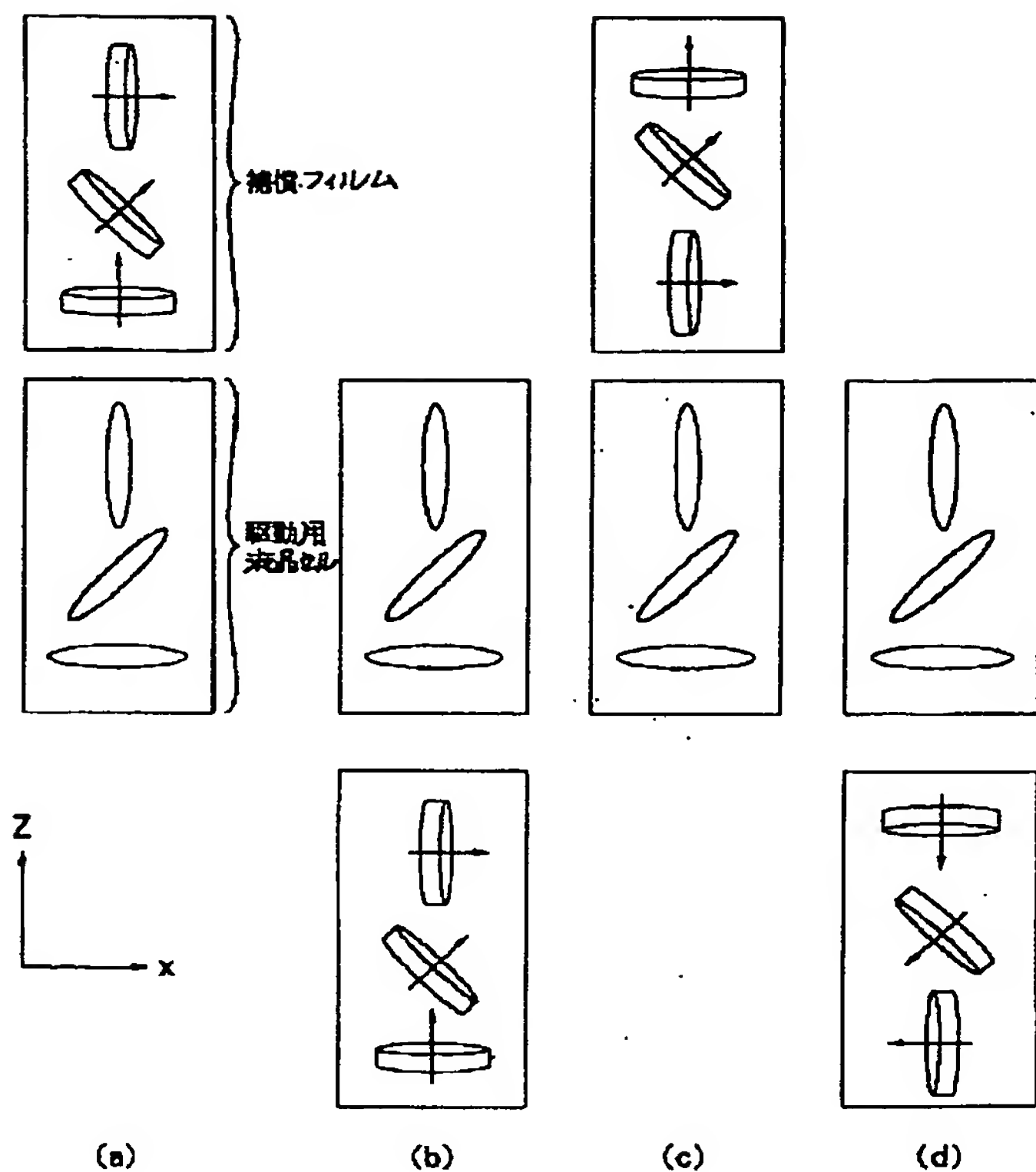
【図4】(a)～(d)は典型的な補償フィルムの配置例を説明する模式図。図中の矢印が液晶のダイレクター方向。ダイレクター方向は頭と尾の区別は無いが便宜上矢印とした。また偏光板に付いては省略した。

【図5】(e)～(h)は図4の(a)～(d)と同様、典型的な補償フィルムの配置例を説明する模式図。図中の矢印が液晶のダイレクター方向。ダイレクター方向は頭と尾の区別は無いが便宜上矢印とした。また偏光板に付いては省略した。

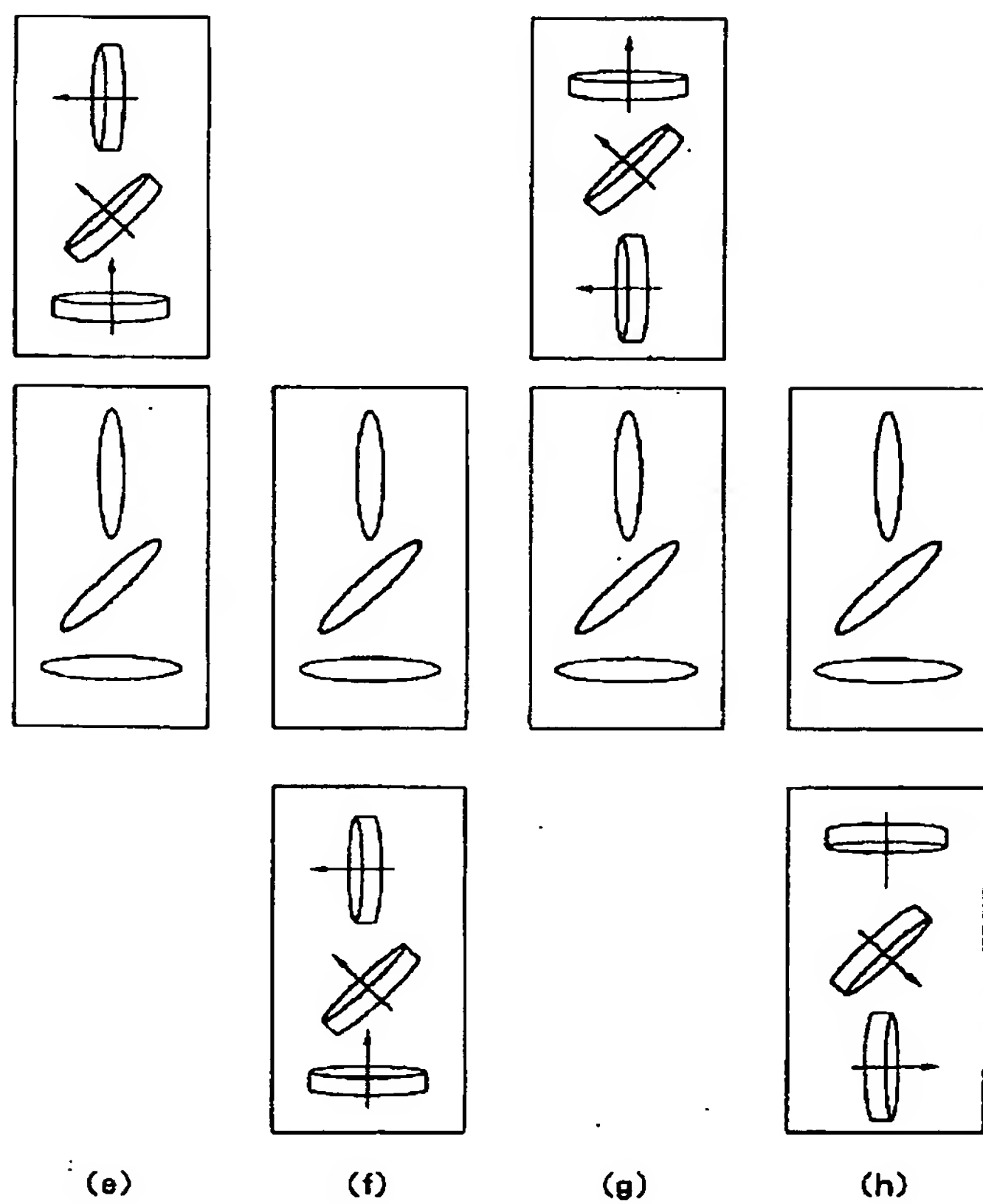
【図6】基板上に形成したままの状態の補償フィルムを、基板のラビング方向に沿って傾け、見かけのリターデーションを測定した結果。図中にフィルムを傾ける方向を説明する図を示した。また図中の液晶のダイレクターの傾き方向は本測定で得られた結果をもとに模式的に



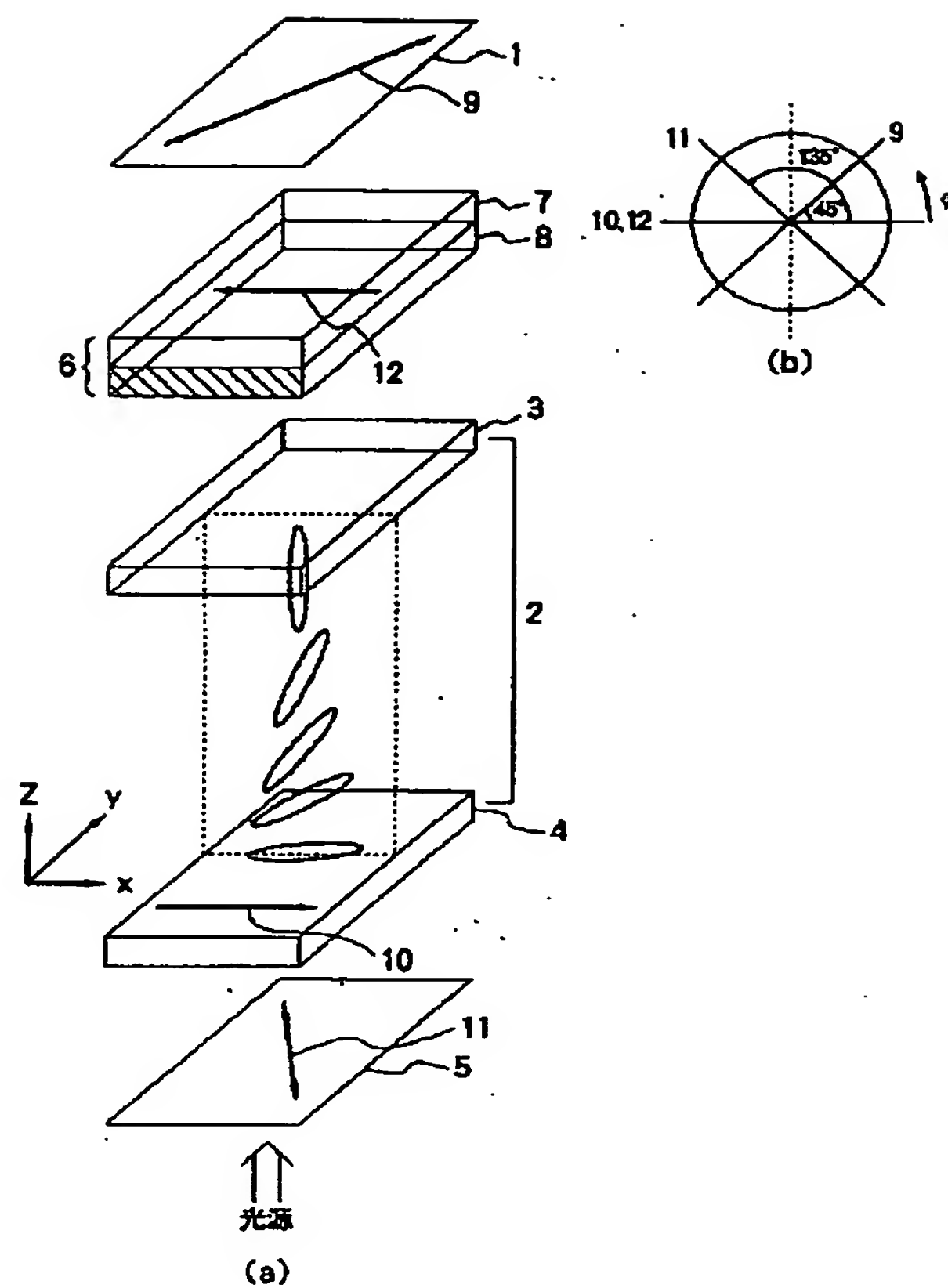
【図 4】



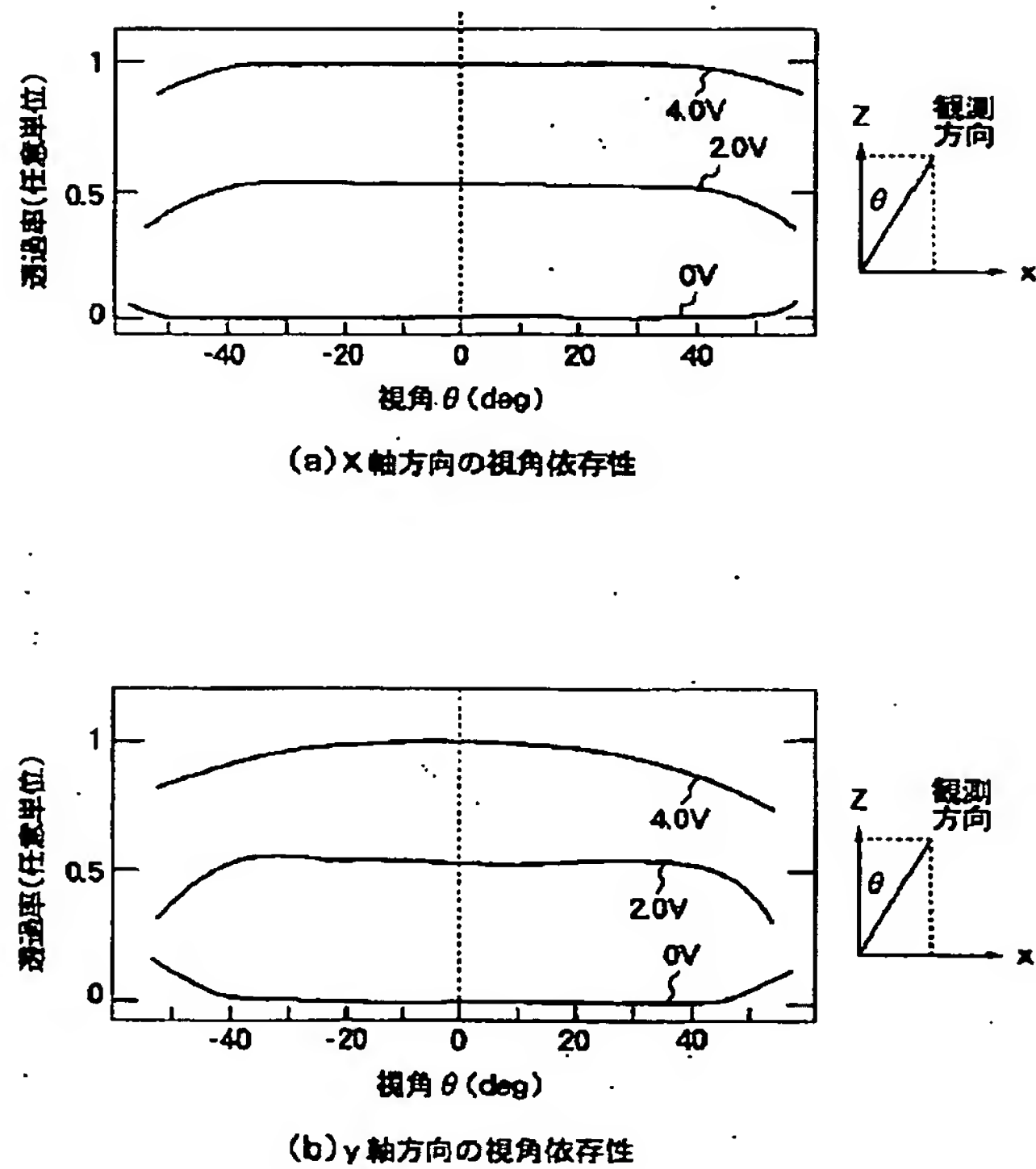
【図 5】



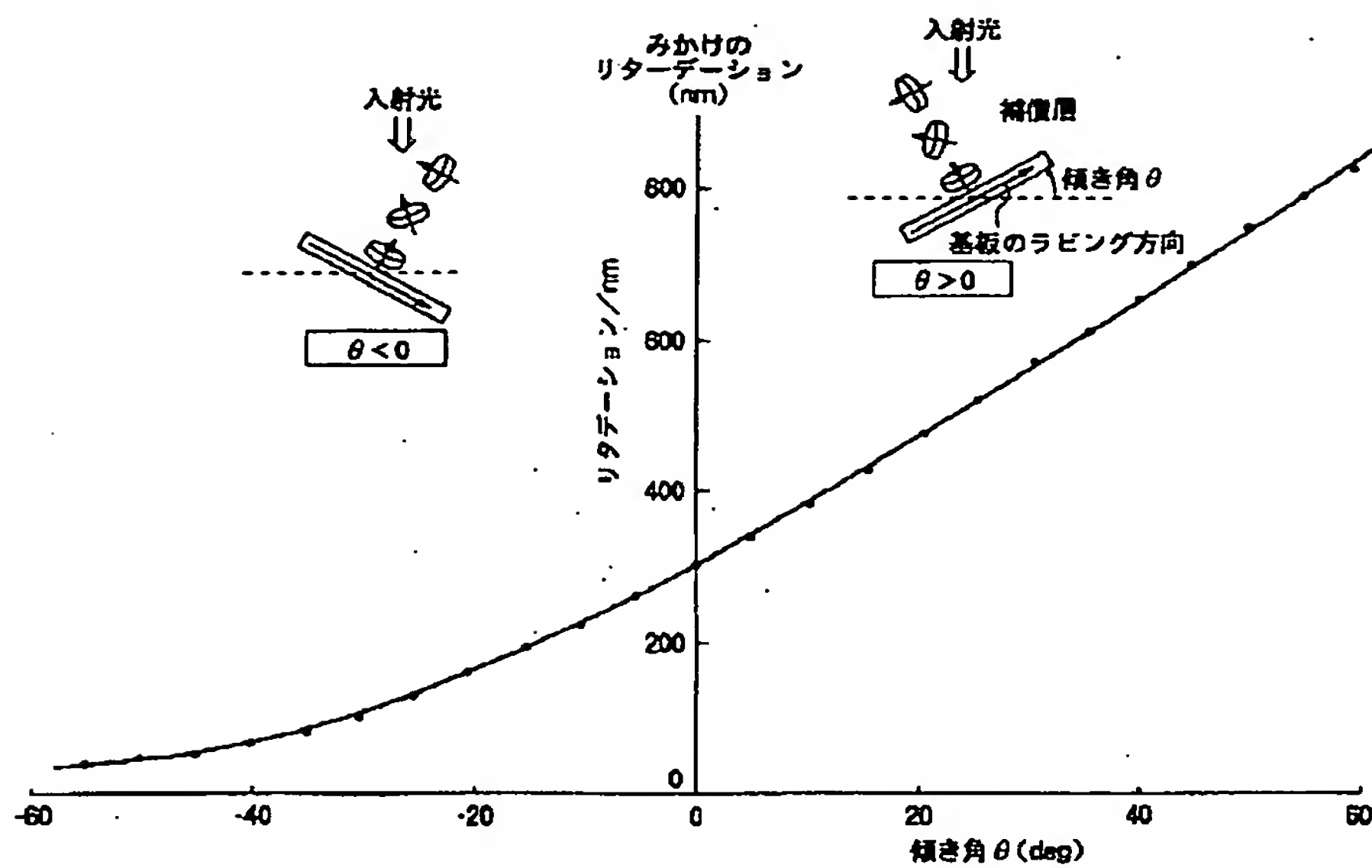
【図 7】



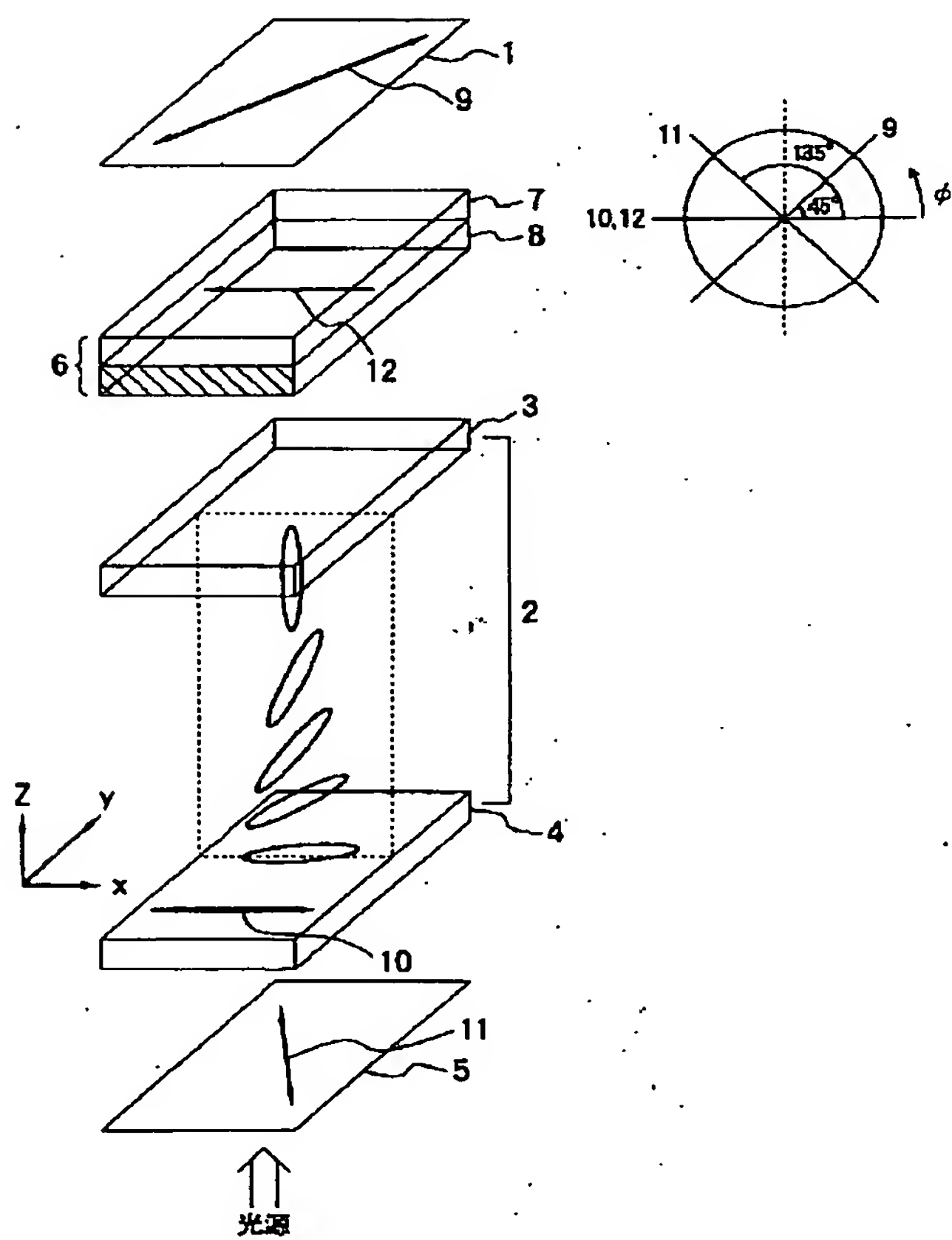
【図 8】



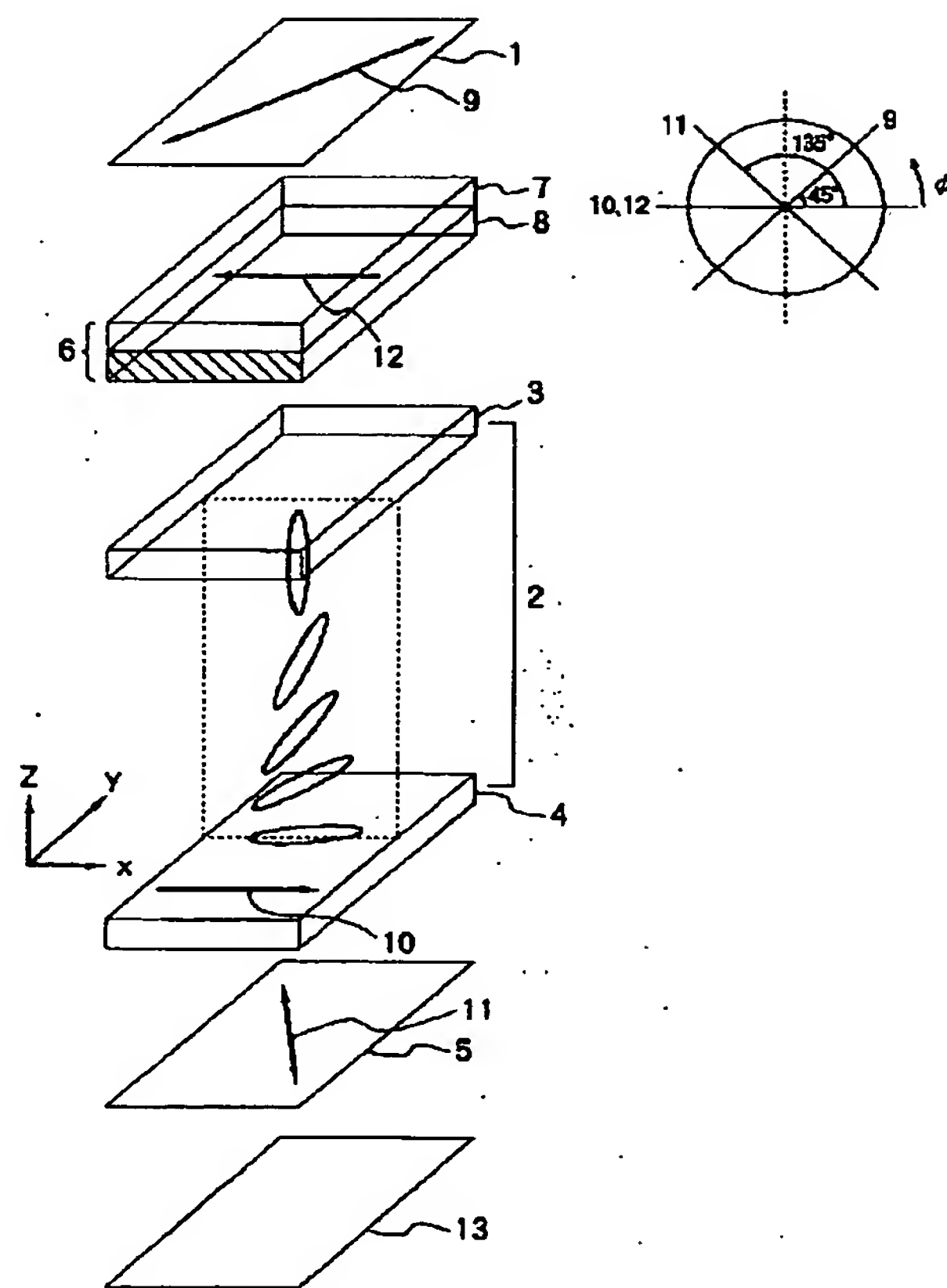
【図 6】



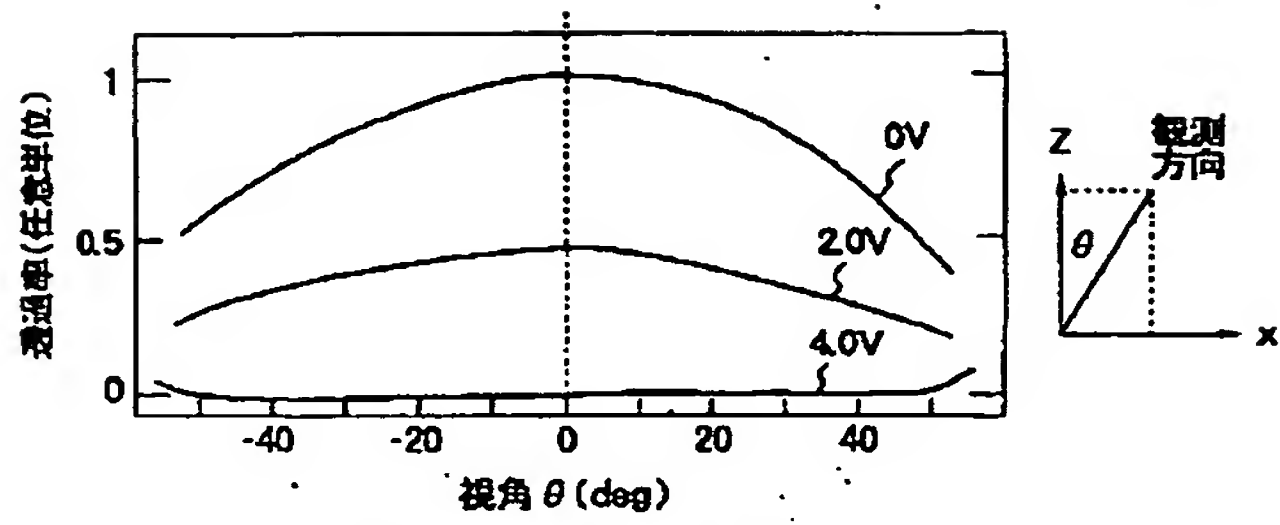
【図 9】



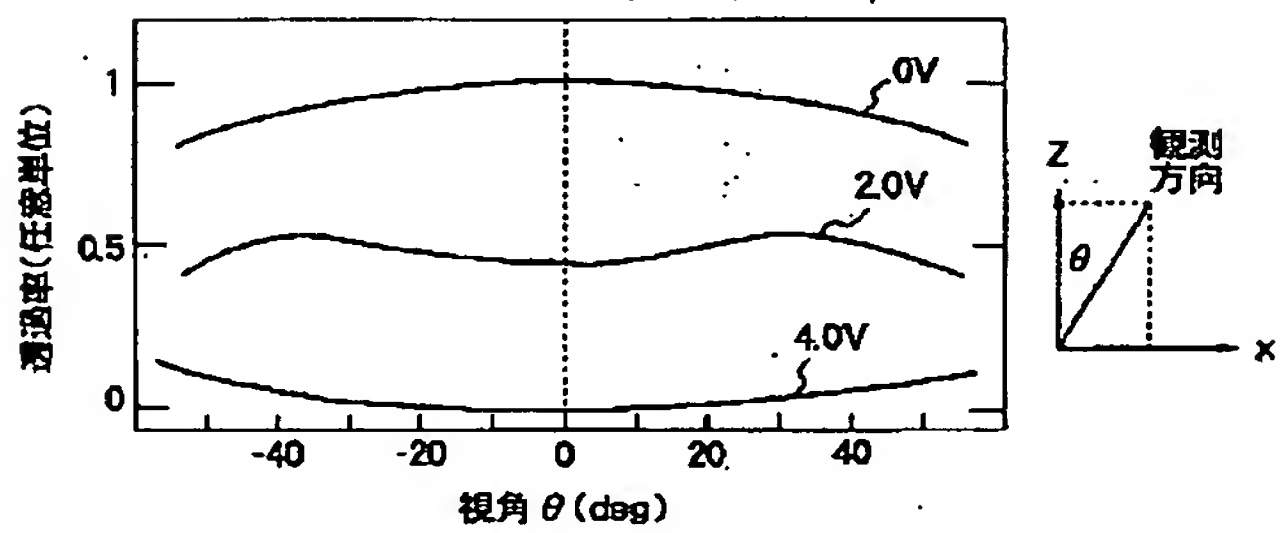
【図 11】



【図 10】

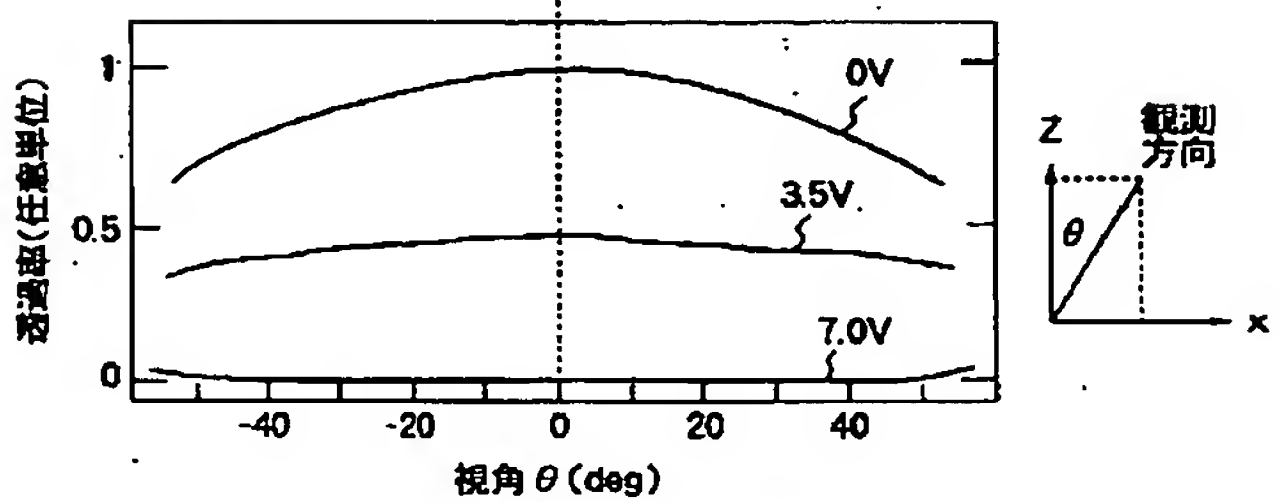


(a) X 軸方向の視角依存性

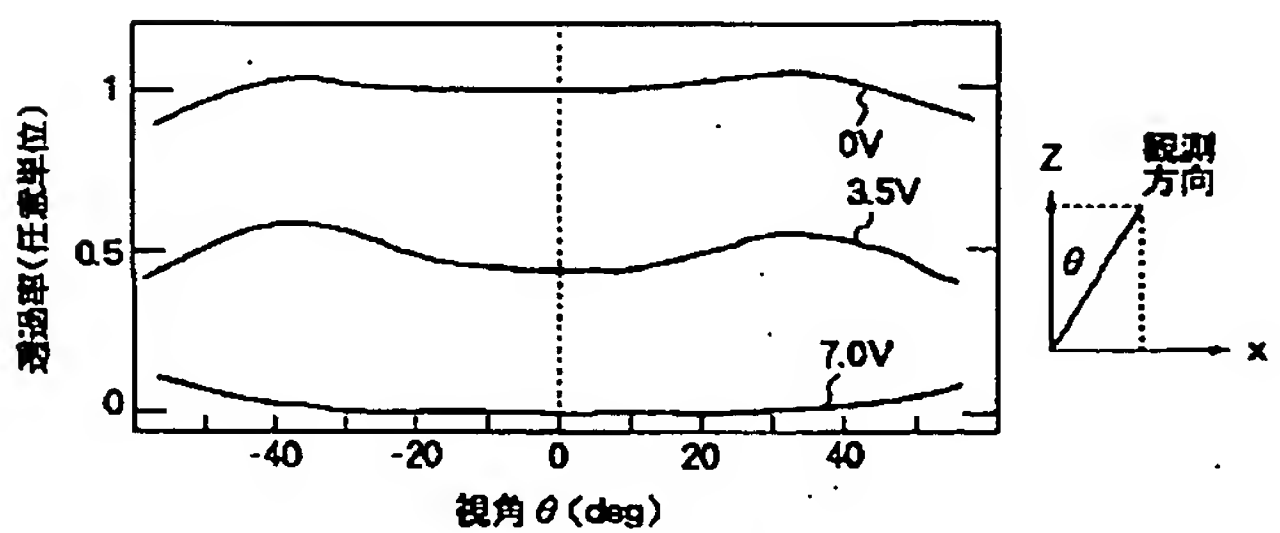


(b) Y 軸方向の視角依存性

【図 13】

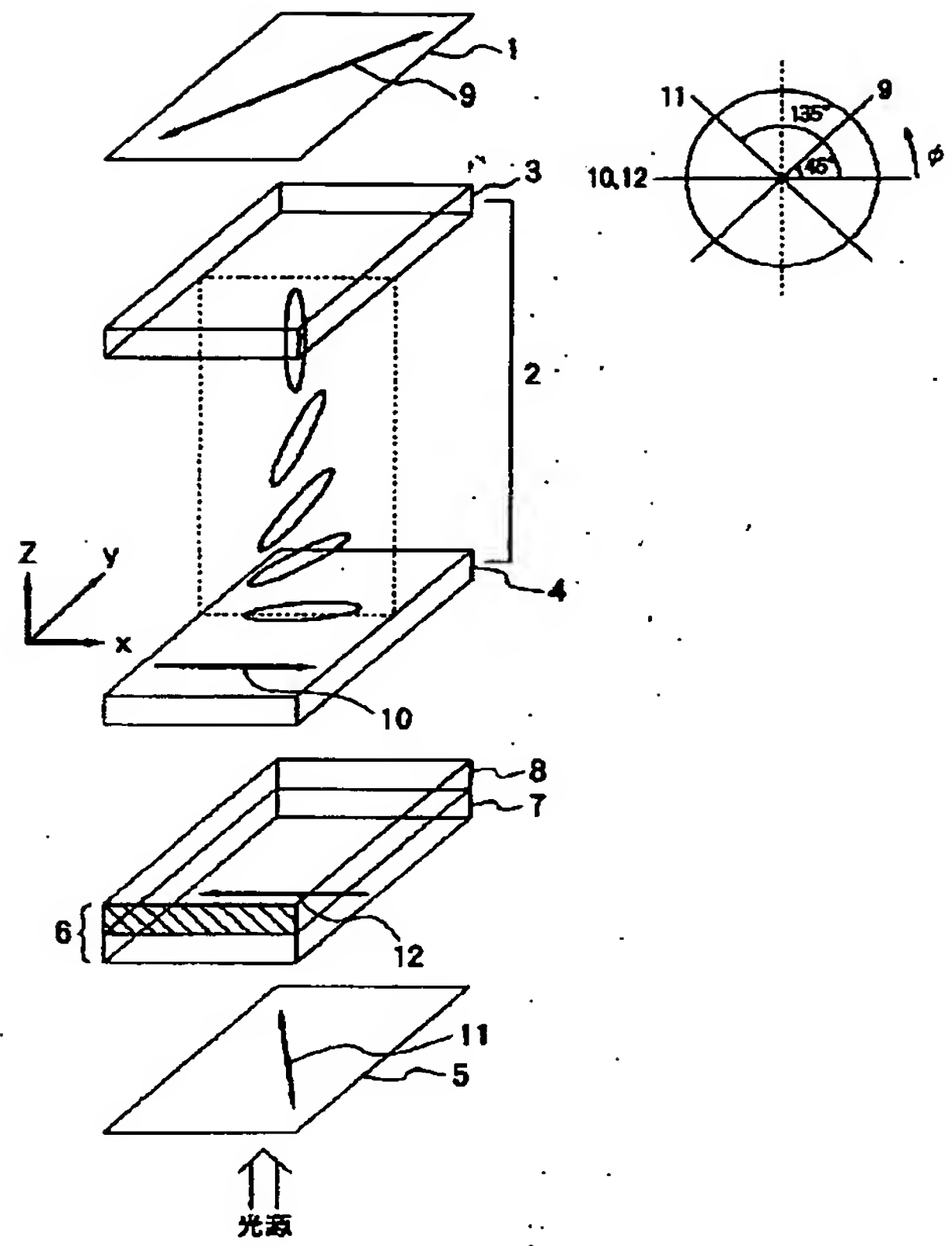


(a) X 軸方向の視角依存性

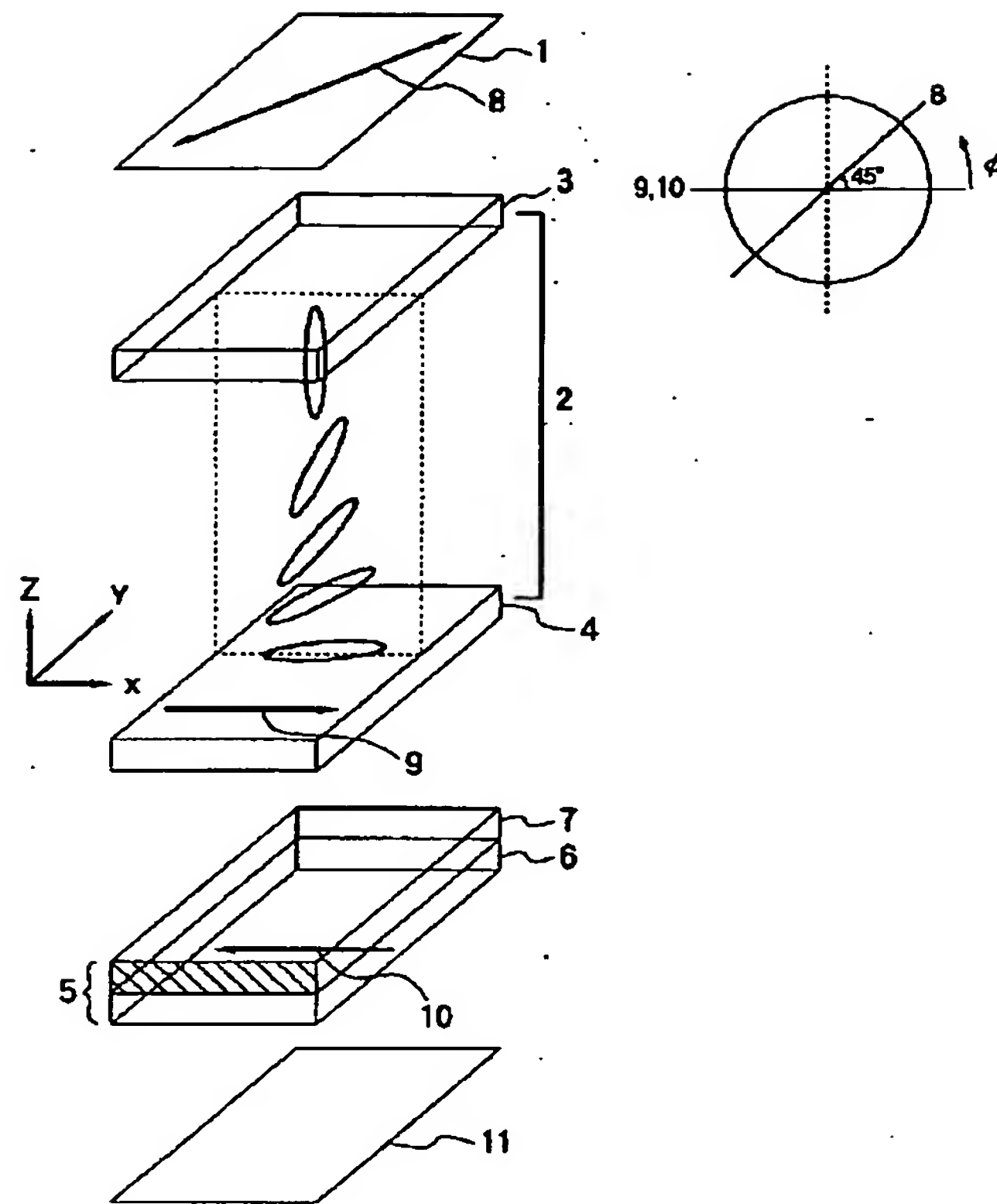


(b) Y 軸方向の視角依存性

【図 12】



【図 1 4】



フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平 8 - 50206 ( J P , A )

(58) 調査した分野 (Int. Cl. <sup>7</sup> , D B 名)  
G02B 5/30